

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXIII.

I. *Ueber eine Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme und über die specifische Wärme des Wassers; von C. Dieterici.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1–2.)

I. Einleitung.

Die Beziehung, welche das Lenz-Joule'sche Gesetz zwischen den Einheiten der Wärme und der Electricität festsetzt, ist von hervorragender Wichtigkeit, denn sie bildet ein Bindeglied für die Durchführung des absoluten Maasssystemes. Man könnte, wenn die Einheit der Wärme als Arbeit hinreichend sicher bekannt wäre, diese Beziehung benutzen, um aus ihr eine Bestimmung der electrischen Grössen im absoluten Maasssystem abzuleiten; indessen ergibt sich bei einer näheren Betrachtung der Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme bald, dass dieser Weg unmöglich ist. Wohl haben die neueren Bestimmungen dieser Constanten eine grosse Genauigkeit erzielt, jedoch sind sie alle ausgeführt für willkürliche Wärmeeinheiten, welche zwar definirbar sind, aber nicht mit Sicherheit bestimmt und reproducirt werden können.

Dagegen haben die Arbeiten der letzten Jahre uns in den Stand gesetzt, die in Frage kommenden electrischen Grössen mit grosser Sicherheit zu ermitteln; die Bestimmung des electrochemischen Aequivalentes des Silbers durch die Herren Kohlrausch und Lord Rayleigh ermöglichen eine sichere Messung der Intensität eines electrischen Stromes in absolutem Maasse; die Bestimmungen des Ohms waren schon im Jahre 1884 so sicher, dass man das legale Ohm als Widerstandseinheit annehmen konnte; seitdem hat eine ganze Reihe von Bestimmungen jene Annahme gesichert.

Es bietet sich daher naturgemäss der Weg dar, aus den

electrischen Einheiten das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit zu bestimmen. Dieser Weg ist mehrfach schon zu gleichem Zwecke eingeschlagen. Joule, v. Quintus Icilius, H. F. Weber arbeiteten nach dieser Methode. Indessen war für sie die Bestimmung der electrischen Grössen in absolutem Maasse stets eine Quelle grosser Unsicherheit, welche jetzt durch die vorher erwähnten Arbeiten beseitigt ist. Ich habe daher unter Benutzung der neu gewonnenen Resultate eine Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärmeeinheit ausgeführt.

II. Versuchsmethode im allgemeinen.

Als Wärme messenden Apparat verwendete ich das von Bunsen construirte Eiscalorimeter, weil dieser Apparat, wie die Herren Schuller und Wartha gezeigt haben, einer grossen Genauigkeit als Messinstrument fähig ist, weil er ferner Wärmequantitäten zu messen gestattet ohne fortdauernde Temperaturbestimmung, welche die wesentlichste Fehlerquelle aller anderen calorimetrischen Methoden ausmacht, und schliesslich weil bisher eine sichere Bestimmung einer Wärmeeinheit nur durch dieses Instrument auszuführen möglich gewesen ist. Die Beobachtungen über die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur bieten eine auffallende Unsicherheit dar. Eine jede der sehr zahlreichen Untersuchungen über diese Frage hat zu einem nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ abweichenden Ergebniss von denen der anderen Beobachter geführt. Dagegen zeigen die Bestimmungen der mittleren specifischen Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° eine für Wärmemessungen genügende Uebereinstimmung, und es ist daher der Vorschlag der Herren Schuller und Wartha, den auch neuerdings Wüllner vertritt, durchaus zu befürworten, diese Wärmeeinheit allgemein einzuführen.

Wenn so die Wahl des Calorimeters entschieden war, so konnte man im Zweifel sein über die zu bestimmenden electrischen Grössen. Denn schreiben wir das Lenz-Joule'sche Gesetz in der Form:

$$\alpha \cdot Q = EJt,$$

worin α das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit, Q die Wärme, t die Zeit bedeutet, so lag die Aufgabe vor, eine electromotorische Kraft E und eine Stromintensität J in absolutem Maasse zu bestimmen. Nehmen wir indess die Form:

$$\alpha Q = J^2 w t,$$

so ist Intensität und Widerstand w eines Leiters zu messen. Ich zog die letztere Form vor, weil mir die in ihr enthaltenen electrischen Grössen sicherer bestimmbar erschienen.

Die Messung der Stromintensität wurde unter Benutzung der Angabe der Herren Kohlrausch¹⁾, dass ein Strom von der Intensität eines Ampère 1,1183 mg Silber in der Secunde ausscheidet, mit dem Silbervoltameter ausgeführt. Dabei tritt aber eine Schwierigkeit auf. Das Voltameter gibt dem Mittelwerth der Intensität J während der Dauer der Wärmeentwicklung. Quadriren wir denselben, so erhalten wir $[1/t \sum(i)]^2$, während wir $1/t \sum(i^2)$ verlangen. Da sich nun die Stromintensität während der Dauer des Versuches stets um 1 bis 2 Proc. änderte, sowohl wegen der Widerstandszunahme in den metallischen Leitern infolge der Wärme, als auch wegen der durch das Abfressen des Silbers im Voltameter eintretenden Widerstandszunahme, so ist nachzuweisen, dass man für kleine Schwankungen der Intensität das Mittel der Quadrate gleich dem Quadrate des Mittels setzen darf. Nimmt man an, dass i sich proportional der Zeit t ändere, so kann man schreiben:

$$i = a \pm bt.$$

Es ist dann:

$$\left(\frac{1}{t} \sum i\right)^2 = \left[\frac{1}{t} \int_0^t (a \pm bt) dt\right]^2 = a^2 \pm abt + \frac{b^2}{4} t^2,$$

andererseits ist:

$$\frac{1}{t} \sum (i^2) = \frac{1}{t} \int_0^t (a \pm bt)^2 dt = a^2 \pm abt + \frac{b^2}{3} t^2.$$

Also ist:

$$\frac{1}{t} \sum (i^2) - \left(\frac{1}{t} \sum i\right)^2 = \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right) b^2 t^2 = 0,0833 b^2 t^2.$$

Ist nun bt , d. i. die Zu- oder Abnahme der Strominten-

1) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 1. 1886.

sität am Ende des Versuches über die anfängliche selbst 5 Proc. der letzteren, eine Aenderung, welche bei den zu beschreibenden Versuchen nie vorkam, so ist $bt = \frac{1}{20}a$, also:

$$\frac{1}{t} \sum (i^2) - \left(\frac{1}{t} \sum (i) \right)^2 = \frac{0,0833}{400} a = 0,00021 a.$$

Hierdurch ist nachgewiesen, dass man bei Intensitätsänderungen von 1 bis 2 Proc. im Verlaufe des Versuches unbedenklich die Angabe des Silbervoltameters in die Rechnung einführen konnte.

Die Anwendung dieses Apparates bestimmte aber die Methode die dritte im Joule'schen Gesetz enthaltene Grösse, den Widerstand zu messen; denn es musste der Widerstand des Leiters, welcher vom Strome durchflossen wurde und unter seinem Einflusse sich erwärmte, gemessen werden, ohne dass dadurch auch die Intensität des Stromes sich erheblich änderte.

Eine Versuchsanordnung, welche diesen Bedingungen genügte, war die folgende (Fig. 1):

Der Strom einer Batterie von 2—3 Bunsen'schen Elementen durchlief zunächst das Silbervoltameter *S*, hiernach einen Drahtwiderstand, zu welchem in einer Nebenschliessung mit passendem Widerstande ein Galvanometer *T* eingeschaltet war, welches die Aenderung der Intensität während des Versuches zu beobachten gestattete, und trat dann in eine Wheatstone'sche Drahtcombination ein, nach welcher er zu der Batterie zurückkehrte. Die beiden Zweige *R* und *W* der letzteren waren gebildet aus zwei nahe gleichen Drahtwiderständen, von denen der eine *R* ein für starke Ströme geeigneter Widerstand war, welcher auf constanter Temperatur gehalten wurde, während der andere, *W*, derjenige Widerstand war, welcher im Calorimeter sich befand und während des Versuches gemessen wurde. Diese Messung geschah durch passendes Abgleichen der beiden Widerstände *a* und *b*, welche aus zwei Siemens'schen Widerstandsscalen gebildet wurden. Indem man während dieses Abgleichens die Summe $a + b$ constant erhielt, konnte man den Widerstand *W* mit dem bekannten Widerstande *R* vergleichen, ohne

den Gesamtwiderstand des Schliessungskreises erheblich zu ändern.

III. Specielle Beschreibung der Versuchsanordnung.

Nachdem im Vorstehenden die Versuchsbedingungen und die Versuchsanordnung im allgemeinen angegeben ist, gebe ich im Folgenden eine Beschreibung der angewandten Apparate und ihrer Behandlungsweise im einzelnen.

In Bezug auf das Silbervoltameter bemerke ich, dass ich mich im wesentlichen an die Vorschriften des Hrn. Kohlrausch gehalten habe. Das benutzte Instrument war eines der gewöhnlichen Construction: ein Platinbecher war gefüllt mit etwa 20 procentiger Lösung von salpetersaurem Silber, in diese hinein ragte ein Silberstab, der als Anode diente. Um das von dem Silberstab abfallende Silberoxyd von dem Niederschlag zu scheiden, wandte ich anfänglich die Methode an, unter dem Silberstab ein kleines Glasgefäß zu befestigen, in welchem das Oxyd gesammelt wurde. Bald jedoch verliess ich dieselbe, weil sie eine ungleichmässige Stromvertheilung im Voltameter bedingt, und daher der Niederschlag auf dem Tiegel ebenfalls ungleichmässig wird. Man kann daher nicht viele Niederschläge übereinander erzeugen, weil an den dichter beschlagenen Stellen zu leicht ein Abbröckeln des Niederschlags vorkommt. Daher umwickelte ich später den Silberstab nach der gewöhnlichen Methode mit Fliesspapier. Die Versuche sind bei Temperaturen zwischen 0° und 10° C. ausgeführt, und es hat sich bei den Silberniederschlägen die Beobachtung des Hrn. Köpsel¹⁾ bestätigt, dass dieselben, wenn sie bei niedrigen Temperaturen gewonnen sind, ausserordentlich fest an dem Platin haften. Nach dem Gebrauch wurden die Tiegel sorgfältig gewaschen, getrocknet und dann gewogen. Die Gewichtsbestimmungen geschahen mit einem corrigirten Gewichtssatz auf einer guten Schickert'schen Wage durch Doppelwägungen. Sie wurden sämmtlich reducirt.

Das Galvanometer *T*, welches nur dazu diente, Intensitätsschwankungen zu beobachten, war zu einem Widerstande aus dickem Neusilberdraht in einer Nebenschliessung ein-

1) A. Köpsel, Wied. Ann. 26. p. 456. 1885.

geschaltet, deren Widerstand so abgeglichen war, dass etwa der tausendste Theil des Hauptstromes dieselbe durchlief. Um die Ruhelage des Galvanometers zu controliren, war in die Nebenschliessung ein Commutator eingefügt, welcher den Zweigstrom entweder durch das Galvanometer oder durch eine Nebenleitung, welche gleichen Widerstand bot, wie das Galvanometer, zu leiten gestattete.

Die Wheatstone'sche Drahtcombination konnte nicht nach den für Widerstandsmessungen günstigsten Verhältnissen angelegt werden, wonach sämtlichen Zweigen möglichst gleiche Widerstände zu geben sind. Diese Forderung zu erfüllen, verhinderten die relativ starken Ströme, welche für eine sichere Wärmemessung anzuwenden nöthig waren. Ich musste daher den Hauptstrom durch die Zweige R und W fließen lassen, von denen R ein für starke Ströme geeigneter Vergleichswiderstand, W der Widerstand war, in welchem die Wärmeentwicklung gemessen wurde, während die beiden anderen Zweige a und b nur ein geringer Theilstrom durchfloss, und musste danach streben, die ungünstigen Verhältnisse der Stromstärken durch ein sehr empfindliches Galvanometer im Brückendraht zu compensiren.

Der Vergleichswiderstand R war aus zehn dünnen Neusilberdrähten hergestellt, deren jeder 5 m lang war und 20 S.-E. Leitungswiderstand bot. Diese Drähte waren abwechselnd in rechts- und linksgängigen Spiralen aufgewickelt, ihre Enden waren an zwei dicke Neusilberstäbe angelöthet, sodass der durch den einen dieser Stäbe eintretende Strom die zehn Spiralen parallel durchfloss, um durch den zweiten Stab auszutreten. Dieser Widerstand lag während der Versuche in einem Petroleumbade constanter Temperatur, seine Grösse und sein Temperaturcoëfficient wurde in der Fabrik von Siemens und Halske¹⁾ durch Vergleich mit den dortigen Widerstandsnormalen bestimmt. Es ergab sich der Widerstand R bei der Temperatur t : $R = 2,0085 (1 + 0,00033 t)$ legale Ohm.

Der Drahtwiderstand W , in welchem die Wärmeent-

1) Die gütige Erlaubniss, diese Vergleichung auszuführen, verdanke ich Hrn. Dr. O. Fröhlich.

wicklung gemessen wurde, wird bei Beschreibung des Calorimeters besprochen werden.

Die beiden Zweige a und b waren aus zwei Siemens'schen Widerstandsscalen gebildet, von denen die eine a 0,1 bis 5000 S.-E., die andere b 0,1 bis 500 S.-E. enthielt. Da unter dem Einflusse der Wärme sich der Widerstand W nur verhältnissmässig wenig änderte, so hatte b/a stets nahezu denselben Werth. Bei den Versuchen war stets:

$$a + b = 2000 \text{ S.-E.},$$

während b/a zwischen 921/1079 und 923/1077 lag. Das mittlere Verhältniss $p = b/a = 922/1078$ bestimmte ich in der Siemens'schen Fabrik. Es ergab sich $p = 0,85515$, während der nominelle Werth 0,85529 ist. Kennt man dieses mittlere Verhältniss, so kann man, ohne einen in Betracht kommenden Fehler zu begehen, die bei den einzelnen Versuchen etwas abweichenden Verhältnisse berechnen nach der Formel:

$$\frac{b \pm \varepsilon}{a \mp \varepsilon} = \frac{b}{a} \pm \left(1 + \frac{b}{a}\right) \frac{\varepsilon}{a} \frac{1}{1 \mp \frac{\varepsilon}{a}}.$$

Die Reinheit der Stöpsel wurde sorgfältig beachtet; Temperaturgleichheit in beiden Widerstandskästen konnte vorausgesetzt werden, da beide unmittelbar nebeneinander standen und keiner einseitigen Bestrahlung ausgesetzt waren. Wie man aus den angegebenen Zahlen erkennt, waren in dem Zweige RW etwa 3,7 Ohm Widerstand enthalten, während im Zweige ab 2000 S.-E. oder 1868,8 leg. Ohm eingeschaltet waren. Demnach durchfloss den Zweig ab nur etwa der fünfhundertste Theil des Hauptstromes. Um trotzdem sichere Widerstandsmessungen zu ermöglichen, benutzte ich im Brückendrahte ein gutes Wiedemann'sches Galvanometer, welches durch starke Astasirung hinreichend empfindlich gemacht wurde. Die Erhöhung der Empfindlichkeit konnte nicht nach der gewöhnlichen Compensationsmethode durch einen äusseren Magnet erzielt werden, weil bei Anwendung derselben die von den naheliegenden verkehrsreichen Strassen ausgehenden magnetischen Störungen eine zu grosse Unsicherheit der Ruhelage des Magnets veranlassten. Ich

wendete daher die von Stefan¹⁾ angegebene Methode der Astasirung an in der Form, wie ich²⁾ sie vor kurzem beschrieben habe. Ein Eisencylinder von 10 mm Wandstärke, 140 mm innerem Durchmesser und 80 mm Höhe wurde so über die Windungen des Galvanometers gesetzt, dass seine Axe mit dem Aufhängungsfaden coincidirte. Dann wurde das Galvanometer mit diesem Cylinder auf eine Platte von weichem, gut ausgeglühtem Eisen von 2 mm Dicke gesetzt und ein Eisenkasten von gleicher Wandstärke, der mit einem passenden Ausschnitt versehen war, um den Spiegel des Galvanometers hindurchzulassen, daraufgesetzt. Aus Schwingungsbeobachtungen ergab sich, dass bei Anwendung des Cylinders allein die Directionskraft D' sich zu derselben D ohne Anwendung des Cylinders verhielt wie 1:46; bei Anwendung des Eisenkastens allein ergab sich:

$$D': D = 1:3,32.$$

Bei gleichzeitiger Anwendung beider Eisenmassen hätte man erwarten sollen, dass die Directionskraft D'' sich verhielt zu D wie 1 zu $3,32 \times 4,60 = 15,27$. Dies Verhältniss traf indessen nicht zu, weil beiden Eisenmassen eine gewisse Polarität innewohnte, welche allerdings durch passendes Drehen gegeneinander möglichst compensirt war; die Beobachtungen ergaben:

$$D'': D = 1:13,5.$$

Der Vorzug dieser Methode besteht darin, dass gleichzeitig mit der Directionskraft auch alle äusseren magnetischen Störungen in gleichem Maasse geschwächt sind.

Die auf diese Weise erreichte Empfindlichkeit des Galvanometers genügte für den vorliegenden Zweck vollkommen, denn bei den schwächsten angewendeten Strömen ergab ein Hinzufügen von 0,1 S.-E. zu einem der Widerstände a oder b einen Ausschlag von 3 Scalentheilen bei einem Abstände von circa 3 m zwischen Spiegel des Galvanometers und Fernrohr mit Scala.

Bei Anwendung der beschriebenen Astasirungsmethode

1) Stefan, Wied. Ann. 17. p. 928. 1882.

2) Dieterici, Verhandlungen der phys. Ges. zu Berlin. 1886. Nr. 17.

ist noch auf einen Umstand aufmerksam zu machen, welcher leicht störend wirkt.

Wenn nämlich in den umgebenden Eisenmassen durch einseitige Bestrahlung Temperaturdifferenzen hervorgerufen werden, so bemerkt man eine Unruhe der Galvanometernadel, welche vermuthlich durch Thermostrome, welche in dem äusseren Eisenmantel verlaufen, veranlasst ist. Man kann dies indessen leicht vermeiden, und es ist leichter, die Eishülle vor erheblichen Temperaturdifferenzen zu schützen, als ein empfindliches Galvanometer vor magnetischen Störungen.

In Betreff der Verbindungen innerhalb der Wheatstone'schen Drahtcombination ist zu bemerken, dass sämtliche Verbindungen, bei denen verschiedenartige Metalle zusammenstiessen, durch 4 Quecksilbernäpfe vermittelt wurden, welche von schmelzendem Eis umgeben waren. Es war diese Vorsicht nöthig, um Thermostrome innerhalb der Brücke zu vermeiden, und eine besondere Prüfung ergab, dass dies auch erreicht war.

Die Wärmemessungen verursachten die meisten Schwierigkeiten, sie wurden mit dem Bunsen'schen Eiscalorimeter ausgeführt, welches nach dem von den Herren Schuller und Wartha¹⁾ angegebenen Verfahren behandelt wurde. Die Eisschmelzung wurde durch das Gewicht des eingesogenen Quecksilbers bestimmt.

Das von mir benutzte Instrument hatte die gewöhnliche Form, war aber in etwas grösseren Dimensionen; als sonst üblich, ausgeführt; das innere Reagirgläschen hatte 20 cm Länge, die Saugröhre *S* (Fig. 2) war durch ein Schliffstück mit Quecksilberdichtung mit dem aufsteigenden Schenkel des Calorimeters verbunden. Die Schutzvorrichtungen, welche getroffen waren, um das Calorimeter vor äusserer Wärmezufuhr zu schützen, sind aus Fig. 2 ersichtlich, welche einen Querschnitt derselben darstellt. In derselben ist K_1 der äussere, mit Eis gefüllte Kasten, in welchem das Porzellangefäss *P* eingesetzt ist. Dieses ist mit reinem destillirten Wasser gefüllt, welches theilweise zum Gefrieren gebracht

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 359. 1877. Ebenso C. v. Than, Wied. Ann. 13. p. 84. 1881.

war, und in welchem das Calorimeter stand. Auf den Kasten K_1 ist dann ein zweiter mit Eis gefüllter Kasten K_2 aufgesetzt, welcher an seinem Boden eine auf das Gefäß P passende Höhlung frei liess. Dadurch war über dem Calorimeter ein allseitig von Eis umschlossener Luftraum L geschaffen, aus welchem zwei Einschnitte die Zuleitungsdrähte Z und die Saugröhre S herausliessen.

Ist so das Calorimeter vor jeder Wärmezufuhr von aussen geschützt, so hängt sein Verhalten nur noch ab von dem Druck, unter welchem der innere Eismantel steht; liegt das Niveau der an die Saugspitze angesetzten Quecksilbernäpfe höher als das innere Quecksilberniveau, so tritt eine Schmelzung ein, liegt dasselbe niedriger, ein Gefrieren. Indem man das äussere Niveau verändert, muss man also diejenige Höhe finden können, bei welcher weder ein Schmelzen, noch ein Gefrieren stattfindet.¹⁾

Diese Höhe auszufinden, ist allerdings ein mühseliges Verfahren, da man zu jeder Beobachtung die Saugröhre herausnehmen und ihren verticalen Theil verlängern oder verkürzen muss, wobei alle Verbindungen wieder vor der Glasbläserlampe zusammen geblasen werden müssen. Die Beobachtung ergab, dass bei zwei Höhen, welche um 140 mm voneinander verschieden waren, im einen Falle ein Schmelzen eintrat, sodass stündlich 26,6 mg Quecksilber eingesogen, im anderen Falle ein Gefrieren, sodass 34,5 mg aus der Saugspitze herausgedrängt wurden. Aus diesen Beobachtungen konnte diejenige Höhe berechnet werden, bei welcher weder ein Schmelzen, noch ein Gefrieren eintrat. Sie fand sich um ein wenig höher als das innere Quecksilberniveau. Kleine Niveauveränderungen konnten dadurch erzielt werden, dass man die Saugspitze tiefer oder weniger tief in die aussen angesetzten Quecksilbernäpfe eintauchen liess.

Ist in dieser Weise ein dauerndes Gefrieren oder Schmelzen im Calorimeter vermieden, so bleibt der Zustand des Calorimeters unverändert, solange nicht eine Verunreinigung des umgebenden Wassers eingetreten ist. Bei der geringsten Spur einer solchen tritt sofort ein Gefrieren ein, und deshalb

1) Vergl. C. v. Than, l. c.

ist es zu vermeiden, das Gefäss *P* aus einem anderen Material als Glas oder Porcellan zu wählen, weil von den gewöhnlich gebrauchten Metallen stets Verunreinigung in das Wasser übergehen.

Nachdem der Nullpunkt für das leere Calorimeter ermittelt war, wurde das innere Gefäss zur Hälfte mit Petroleum gefüllt und der Drahtwiderstand, dessen Wärmeabgabe gemessen werden sollte, eingesetzt.

Dieser bestand aus zwei dicken Kupferstäben, welche durch einen passenden Kork hindurchgeführt waren, oberhalb desselben Quecksilbernäpfe trugen und unterhalb sogleich nach dem Verlassen des Korkes in 10 mm breite Streifen aus dünnem Kupferschablonenblech übergingen; diese hatten eine Länge von etwa 150 mm, an ihr unteres Ende war eine Spirale von dünnem Neusilberdraht angelöthet, welcher eine Länge von etwa 1 m hatte. Auch jetzt wurde das Verhalten des Calorimeters geprüft; es fand sich, dass durch die Füllung der Zustand desselben sich nicht verändert hatte, woraus hervorging, dass aus dem Luftraum über dem Calorimeter keine Wärme in das Calorimeter hineinwanderte, und dass die zwei Oeffnungen, welche aus jenem Hohlraum zum Hindurchlassen der Zuleitungen und der Saugröhre herausführten, ebenfalls nicht schädlich wirkten.

Sobald nun aber die Zuleitungsdrähte in die Quecksilbernäpfechen über dem Calorimeterkork eingelegt wurden, änderte sich der Zustand des Calorimeters und folgte genau der äusseren Temperatur, trotzdem die Zuleitungen aussen dick mit Guttapercha überzogen, innerhalb des Hohlraums aber auf eine Strecke von etwa 10 cm blank geputzt waren. Dieselben waren aus etwa 2 mm dickem Kupferdraht gewählt. Die Beobachtung ergab:

Äussere Temperatur	+0,9	+0,5	-0,6	-1,1°
Eingesogene (-) resp. ausgestossene (+)				
Quecksilbermenge	-3,1	-2,2	+3,5	+8,1 mg

Ich führe diese Beobachtung an, weil in ihr die Begründung liegt für die Anwendung der Schablonenbleche als Zuleiter für den Neusilberdraht im Calorimeter; denn es musste ebenso, wie hier ein Hineinwandern der Wärme in

das Calorimeter beobachtet wurde, ein Herauswandern derselben bei den Versuchen befürchtet werden. Diese Beobachtung zeigt auch zugleich einen Weg an, die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Metalle miteinander zu vergleichen.

Nach dieser Erfahrung wurde den Zuleitungen die folgende Form gegeben: Ausserhalb des Eiskastens K , bestanden sie aus 2 mm starkem dick übersponnenen Kupferdraht; sobald sie dann in den Luftraum L gelangten, war die Umhüllung gelöst und an die Drähte breite Streifen von dünn-drahtiger Kupfergaze angelöthet, welche an ihren unteren Enden durch Kupferbügel zusammengefasst, die Verbindung mit den Quecksilbernäpfen auf dem Calorimeterkork vermittelten. Durch Einfügen dieser Streifen von Kupfergaze war die electriche Leitungsfähigkeit nicht verringert, dagegen infolge der sehr viel grösseren Oberfläche die Wärmeausstrahlung begünstigt. Das Calorimeter war jetzt unabhängig von der äusseren Temperatur.

Der Widerstand der Zuleitungen betrug 0,00917 leg. Ohm.

Die Messungen der Zeit geschahen theils mit einer gutgehenden Uhr mit springendem Secundenzeiger, welche mehrmals mit einer Normaluhr verglichen wurde, theils mit einem Box-Chronometer.

IV. Die Versuche.

Die Beobachtungen geschahen in der Weise, dass vor jedem Versuch der Zustand des Calorimeters controlirt wurde durch Wägung der in einer halben Stunde eingesogenen, bez. ausgestossenen Quecksilbermenge; dann wurde ein zweiter gewogener Quecksilbernopf an die Saugspitze angesetzt und dieser drei viertel, resp. eine ganze Stunde an derselben gelassen.

Zu Anfang dieser Zeit wurde der Versuch ausgeführt, welcher je nach der Stromstärke 10 bis 30 Minuten dauerte; während der übrigbleibenden 30 Minuten konnten sich die noch übrigen Wärmemengen ausgleichen. Diese Zeit genügte stets, wie die Controle des Calorimeters nach einem jeden Versuch ergab. In der folgenden Tabelle gebe ich die Beobachtungen zweier Versuche, welche an einem Tage ausgeführt wurden:

Calorimeter:	10 ^h 15 ^{min}	—	10 ^h 45 ^{min}	+ 0,4 mg
	10 45	—	11 30	—2522,9 "
	11 30	—	12 0	+ 1,4 "
	12 0	—	1 0	—2600,9 "
	1 0	—	1 30	—0,2 "

Versuch I:

Gewicht des Voltametertiegels vor dem Versuch 29,85366 g
 " " " nach " " 30,45898 "
 Silberniederschlag 605,202 mg. (Mit Correction der Gewichte und Reduction auf den leeren Raum.)

Strom geschlossen: 10^h 47 Temperatur des Vergleichs- { $t_R = 4,6^\circ$.
 " geöffnet: 10 59 widerstandes R { $t_R = 4,8$

Intensitätsgalvanometer.

Widerstandsmessung.

Ruhelage	Ausschlag		a	b
10 ^h 47,5 ^{min} 242 ^{ac}	516	10 ^h 48 ^{min}	1078,6 S.-E.	921,5 S.-E.
48,5 —	517	49	1078,3 "	921,7 "
49,5 —	517	50	1078,2 "	921,8 "
50,5 —	518	51	" "	" "
51,5 —	"	52	" "	" "
52,5 —	519	53	" "	" "
53,5 244	520	54	" "	921,85 "
54,5 —	520	55	" "	921,80 "
55,5 —	519	56	" "	921,85 "
56,5 —	519	57	" "	" "
57,5 —	518,5	58	1078,2 "	921,85 "
58,5 —	518			
59 243				

Versuch II: Gewicht des Voltametertiegels vor dem Versuch 31,90132 g.

" " " " " 32,87370 "
 Silberniederschlag 972,185 mg
 (mit Correction und Reduction.)

Strom geschlossen: 12^h 2^{min} Temperatur des Vergleichs- { $t_R = 5,4^\circ$.
 " geöffnet: 12 32 widerstandes R { $t_R = 5,6$.

Intensitätsgalvanometer.

Widerstandsmessung.

Ruhelage	Ausschlag	t	a	b
12 ^h 2 ^{min} 239	416	12 ^h 3 ^{min}	1078,8 S.-E.	921,2 S.-E.
4 —	417	5	8,7	1,3 "
6 239	417
8 —	417	12 21	1078,8	921,3 "
10 —	417
12 239	416,2	12 31	1078,8	921,3 "
14 —	416			
16 —	415,2			
18 239	415			
20 —	415			
22 —	414,8			
24 239,7	414,5			
26 —	414,8			
28 —	414,2			
30 —	414,0			
32 240				

Aus den angegebenen Versuchsdaten ersieht man zunächst kleine Schwankungen in den vom Calorimeter ausgestossenen (+), bez. eingesogenen (–) Quecksilbermengen in den Zeiten vor, zwischen und nach den Versuchen. Dieselben rühren wohl nicht her von wirklichem Schmelzen oder Gefrieren in demselben, sondern sind zurückzuführen auf die Schwankungen der Zimmertemperatur, welche der äussere Theil der Saugröhre mitmachte. Denn da diese ausserhalb der Eisumhüllungen etwa 250 mm herabgeführt war, so musste durch die Ausdehnung, bez. Zusammenziehung des in ihr enthaltenen Quecksilbers die Sicherheit der Messung beeinträchtigt werden. Bei 1° Schwankung konnte eine Quecksilbermenge von 1,3 mg ausgestossen, bez. eingesogen werden. Diese Fehlerquelle konnte ich trotz Umhüllungen nicht vermeiden, da mir ein Zimmer mit constanter Temperatur nicht zur Verfügung stand. Eine entsprechende Correction habe ich nicht eintreten lassen, einmal weil die Unsicherheit niemals mehr als 0,1 Proc. der zu messenden Grösse betrug, dann aber auch, weil man aus den Beobachtungen vor und nach den Versuchen keinen sicheren Schluss auf den Zustand des Calorimeters in der Zwischenzeit machen kann.

Ferner erkennt man aus den Beobachtungen an dem Galvanometer, welches zur Controle der Constanz des Stromes diente, die Berechtigung, die Angaben des Silbervoltameters in die Rechnung einzuführen. Schliesslich ersieht man die Sicherheit der Widerstandsbestimmung.

Zur Berechnung der Versuchsdaten hat man das Gewicht des niedergeschlagenen Silbers, ausgedrückt in Milligrammen, durch 1,1183 zu dividiren, um die Intensität des Hauptstromes J in absolutem Maasse zu erhalten; durch abermalige Division mit 1,00197 erhält man dann i , die Intensität des Stromes, welcher die Zweige R und W der Wheatstone'schen Drahtcombination durchfliesst.

Als Einheit des Widerstandes habe ich das legale Ohm zu Grunde gelegt, weil ja sämtliche neuere Bestimmungen jene Annahme immer enger und enger umschliessen.

Zur Berechnung der Wärmemengen in Calorien aus den eingesogenen Quecksilbermengen diente die Annahme, dass

eine mittlere Grammcallee eine solche Menge Eis von 0° schmelze, dass 15,44 mg Quecksilber von 0° die Volumendifferenz zwischen jener Menge Eis und dem entsprechenden Wasser von 0° ausfüllen. Für diese Zahl fand Bunsen¹⁾ 15,41 mg, Schuller und Wartha²⁾ 15,442 mg, endlich Velten³⁾ 15,47 mg. Das hier zu Grunde gelegte Mittel fällt zusammen mit denjenigen Beobachtungen, welche als die sorgfältigsten erscheinen. Die gute Uebereinstimmung dieser Zahlen rechtfertigt die schon vorn befürwortete allgemeine Einführung der mittleren Calorie als Wärmeeinheit.

In den folgenden Tabellen stelle ich die Daten der Versuche und ihre Resultate zusammen. In ihnen bedeutet t die Dauer des Versuches in Secunden, Ag die im Voltameter niedergeschlagene Silbermenge in Milligrammen, i die Intensität des die Widerstände R und W durchlaufenden Stromes ausgedrückt in Ampère, eine Zahl, welche auf die angegebene Weise aus Ag zu erhalten ist, i^2 das Quadrat derselben, a/b das mittlere Verhältniss der Brückenweige a und b während des Versuches, welches nach der angegebenen Formel aus den Beobachtungen berechnet ist, t_R die Temperatur des Vergleichswiderstandes R in Celsiusgraden, W den mittleren Widerstand des Drahtes im Calorimeter, welcher sich nach den angeführten Daten aus a/b und t_R unter Berücksichtigung des Widerstandes der Zuleitungen leicht berechnen lässt, ausgedrückt in legalen Ohm, Hg die infolge der eingetretenen Schmelzung eingesogene Quecksilbermenge in Milligrammen (corrigirt und reducirt), Q die dieser Schmelzung entsprechende Wärmemenge ausgedrückt in mittleren Grammcalleen, α , den Quotienten $i^2 w \cdot t / Q$, also das mechanische Aequivalent jener Wärmeeinheit in absolutem Maasse.⁴⁾

1) Bunsen, Pogg. Ann. 141. p. 1. 1870.

2) Schuller u. Wartha, l. c. p. 368.

3) Velten, Wied. Ann. 21. p. 31. 1884.

4) Hier wie auch im Folgenden sind die Werthe für α stets in absolutem Maasse gegeben. Um die Angaben auf Kilogramm-Meter umzurechnen, hat man sie durch g , die Beschleunigung durch die Schwere, zu dividiren, wodurch sämmtliche Zahlen um etwa 2 Proc. grösser werden.

Tabelle I.

Nr.	t in Sec.	Ag in mg	i in Amp.	i^2	$\frac{a}{b}$	t_R	W in leg. Ohm	Hg in mg	Q in mittl. Calor.	α
1	900	778,85	0,77232	0,59648	0,85377	7,9 ⁰	1,71010	3328,0	215,54	425,92
2	900	770,68	0,76421	0,58404	0,85515	6,1	1,71192	3288,3	212,97	422,51
3	900	767,73	0,76130	0,57956	0,85326	9	1,70970	3234,7	209,50	425,68
4	720	605,20	0,75015	0,56273	0,85496	4,7	1,71067	2522,8	163,40	424,19
5	900,18	751,09	0,74470	0,55455	0,85576	2,3	1,71077	3095,5	200,49	425,94
6	900	744,65	0,73840	0,54523	0,85429	6	1,71007	3052,6	197,70	424,44
7	1320,26	1087,80	0,73534	0,54070	0,85481	4,4	1,71000	4454,8	288,52	423,10
8	600	488,44	0,72635	0,52760	0,85472	6,0	1,71094	1972,6	127,76	424,02
9	900	730,93	0,72480	0,52534	0,85394	6,8	1,70981	2940,1	190,42	424,52
Mittel:										424,48 \pm 0,28

Tabelle II.

10	900	570,18	0,56535	0,32005	0,85429	5,1 ⁰	1,70955	1794,1	116,20	423,80
11	2400,48	1413,09	0,52535	0,27600	0,85362	5,2	1,70828	4121,9	266,96	423,95
12	1800,36	997,03	0,494-3	0,24427	0,85394	3,9	1,70817	2730,6	176,85	424,76
13	1800	972,18	0,48200	0,23234	0,85320	5,5	1,70760	2600,8	168,45	423,96
14	1860	984,54	0,47240	0,22316	0,85222	9,7	1,70800	2588,6	167,65	422,87
15	1920	1008,46	0,46875	0,21972	0,85258	8,0	1,70776	2616,4	169,45	425,17
16	1800	906,34	0,44936	0,20193	0,85326	5,5	1,70767	2255,3	146,07	424,92
Mittel:										424,20 ± 0,20

Bei den Versuchen 7 und 14 zeigte das Calorimeter eine constante Schmelzung, weswegen den Beobachtungen vor und nach dem Versuche an den unter Hg angegebenen Gewichtsmengen eine Correction von 10,5, resp. 29,8 mg angebracht ist. Es waren dies die letzten Versuche, auf welche, da äussere Umstände ein schnelles Abbrechen derselben verlangten, nicht mehr dieselbe Sorgfalt verwendet werden konnte. Bei dem Versuch 10 wurde eine constante Zunahme der Intensität beobachtet, weshalb i^2 berechnet ist nach der vorn für $(1/t)\Sigma(i^2)$ angegebenen Formel. Im übrigen sind keine Correctionen anzubringen gewesen.

Ausser den angegebenen Versuchen sind, abgesehen von den Vorversuchen, nur noch vier angestellt. Bei diesen wurden höhere Stromintensitäten (0,9 Amp.) benutzt, sie ergaben für α die Werthe 426,3, 425,0, 425,5, 428,5. Dieselben sind nicht berücksichtigt, weil man bei Anwendung dieser hohen Stromintensität nicht sicher war, dass sämtliche Wärme zur Eisschmelzung verbraucht wurde und nicht ein Theil derselben durch die Zuleiter aus dem Calorimeter heraus-

wanderte, und endlich, weil die Widerstandsmessung des stark erwärmten Drahtes nicht hinreichend sicher war.

Ich habe mich daher darauf beschränkt, nur mit Strömen von den angegebenen Intensitäten zu arbeiten, welche von 3, resp. 2 Bunsen'schen Bechern geliefert wurde. Wenn bei den Versuchen mit diesen Intensitäten ein Theil der entwickelten Wärme durch die Zuleiter aus dem Calorimeter abgeflossen wäre, so hätten, da dasselbe stets mit derselben Menge Petroleum gefüllt war, die Versuche der Tab. I ein höheres Mittel für α geben müssen, als diejenigen der Tab. II. Ein solcher Unterschied ist aber nicht erkennbar, und deshalb ist dieser Fehler als vermieden zu betrachten.

Die Versuche der Tab. I liegen sämmtlich innerhalb 0,8 Proc., die der Tab. II innerhalb 0,5 Proc. der zu bestimmenden Grösse. Ein Blick auf die Tabellen belehrt uns, dass die grössere Sicherheit der zweiten Gruppe von Versuchen durch die sichereren Widerstandsbestimmungen begründet ist.

Als Gesamtmittel ergibt sich, dass diejenige Arbeit, welche der mittleren Grammcallee äquivalent ist, ausgedrückt im absoluten Maasssystem, ist:

$$424,36 \pm 0,17 \cdot 10^6 \text{ g cm}^2/\text{sec}^2,$$

und zwar liegen dieser Bestimmung folgende Constanten zu Grunde:

Eine mittlere Grammcallee vermag so viel Eis von 0° in Wasser von 0° verwandeln, dass die entstehende Volumendifferenz gleich dem Volumen von 15,44 mg Quecksilber von 0° ist. Oder mit anderen Worten, unter Benutzung der Bunsen'schen Beobachtungen: die Schmelzwärme des Eises ist 79,87 mittlere Calorien. Das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° ist 13,596.

Ein electrischer Strom von der Intensität eines Ampère schlägt in der Secunde 1,1183 mg Silber nieder.

Der Widerstand eines Ohm ist gleich dem einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 106 cm Länge bei 0° .

V. Vergleich des gewonnenen Resultates mit den Bestimmungen anderer Beobachter.

Wenn wir daran gehen, dass erreichte Resultat mit den Ergebnissen anderer Beobachter zu vergleichen, so gerathen wir in die grössten Schwierigkeiten, weil alle Beobachtungen auf eine willkürlich gewählte Wärmeeinheit bezogen sind, ein Vergleich dieser Wärmeeinheiten aber wegen der grossen Unsicherheit unserer Kenntniss von der Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur unmöglich ist. Es bleibt daher nur der Weg übrig, die verschiedenen Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme zusammenzustellen, sie auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen, aus diesen den muthmasslichen Gang der specifischen Wärme des Wassers zu folgern und diesen mit den directen Versuchen über die specifische Wärme des Wassers zu vergleichen. Nachdem Hr. Rowland¹⁾ eine vollkommene Zusammenstellung und eine gründliche Kritik aller Beobachtungen gegeben hat, will ich hier nur die hauptsächlichsten Bestimmungen berücksichtigen und noch auf einige dort nicht beachtete Punkte aufmerksam machen.

Von den directen Versuchen, das mechanische Aequivalent der Wärme durch Reibung zu bestimmen, haben wir die Bestimmungen Joule's und Rowland's in Betracht zu ziehen. Rowland's Beobachtungen sind unzweifelhaft die ausgedehntesten und mit bewundernswürdiger Sorgfalt und Umsicht ausgeführt. Seine Bestimmungen umfassen das Temperaturintervall von 5 bis 35° und ergeben die in der folgenden Tabelle angegebenen Daten. Darin bedeutet α die Arbeit im C.-G.-S.-System, welche nothwendig ist, um 1 g Wasser von der Temperatur t um 1° der hunderttheiligen Scala — gemessen am Luftthermometer — zu erwärmen.

t	5	10	15	20	25	30	35°
α	= 421,2	420,0	418,9	417,9	417,3	417,0	$417,3 \cdot 10^5 \frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}^2}$

Aus diesen Beobachtungen ist das frappirende Factum zu folgern, dass die specifische Wärme des Wassers von 5 bis 30° hin um etwa 1 Proc. abnehmen müsse.

1) Rowland, Proc. Amer. Ac. Boston. (15) 7. p. 75. 1880.

In ausgezeichnete Uebereinstimmung mit diesen Beobachtungen ist Joule's Resultat. Joule¹⁾ selbst hält das aus der Reibung des Wassers hergeleitete Aequivalent für das genaueste. Dieses ist in unseren Einheiten $415,93 \cdot 10^5 \text{ g cm}^2/\text{sec}^2$ für 1° bei der Temperatur $13 - 16^\circ$, gemessen am Quecksilberthermometer. Um diesen Werth auf das Luftthermometer zu reduciren, haben wir ihn nach Recknagel²⁾ mit 1,006, nach Grunmach³⁾ mit 1,008 zu multipliciren und erhalten 418,43, resp. 419,26, Werthe, welche in vollkommener Uebereinstimmung mit Rowland's Ergebnissen sind.

Die zweite Methode, das mechanische Aequivalent zu bestimmen, ist diejenige, welche uns die mechanische Theorie der Wärme an die Hand gibt. Denn es gilt für ein vollkommenes Gas die Beziehung:

$$\alpha = R \frac{k}{c_p (k - 1)},$$

worin k das Verhältniss der specifischen Wärmen des Gases, c_p diejenige bei constantem Druck, und $R = p_0 v_0 / \alpha$ aus Regnault's Beobachtungen zu berechnen ist.

Die Grösse k ist für Luft durch Röntgen⁴⁾ direct bestimmt, er fand $k = 1,4053$, und diese Beobachtung ist durch Hrn. P. A. Müller⁵⁾, welcher nach einer ganz anderen, sehr sinnreichen Methode 1,4046 fand, bestätigt. Das Mittel dieser Beobachtungen 1,4050 stimmt auch mit dem aus der Schallgeschwindigkeit abzuleitenden völlig überein.⁶⁾

Die Grösse k können wir demnach als sicher annehmen, dagegen gilt dies nicht von der Grösse c_p , welche bei der Berechnung von α in Betracht kommt. Für Luft ist diese Grösse durch Regnault⁷⁾ und E. Wiedemann⁸⁾ bestimmt. Regnault setzte bei diesen Messungen die specifische Wärme

1) Joule, Pogg. Ann. Ergbd. 4. p. 601. 1854.

2) Recknagel, Pogg. Ann. 123. p. 115. 1864.

3) Grunmach, Metronomische Beiträge. Nr. 3. Berlin 1881.

4) Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 580. 1873.

5) P. A. Müller, Wied. Ann. 18. p. 94. 1883.

6) A. Wüllner, Lehrbuch. 3. p. 522. IV. Aufl. 1885.

7) Regnault, Relations des Experiences. 2. p. 100.

8) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 157. p. 1. 1876.

des Wassers als constant voraus und mass die Temperaturerhöhung, welche das Wasser des Calorimeters erlitt, wenn ein gemessenes Quantum Luft von bestimmter Temperatur durch dasselbe hindurch geleitet wurde. Es ist nun klar, wenn in der That die specifische Wärme des Wassers sich so stark ändert mit der Temperatur, wie es die Rowland'schen Daten ergeben, dass dann diese Aenderungen in den Bestimmungen der Grösse c_p — vorausgesetzt, dass diese von der Temperatur unabhängig ist — sich müssen erkennen lassen. Und dies ist auch der Fall. Ordnet man nämlich die 33 definitiven Versuche Regnault's zur Bestimmung der Grösse c_p nach den mittleren Calorimetertemperaturen, so erhält man eine Gruppe von fünf Versuchen, bei denen die mittleren Calorimetertemperaturen zwischen $4,6$ und $8,1^{\circ}$ liegen; diese ergeben $c_p = 0,23741$; die Resultate dieser Gruppe zeigen grosse Unsicherheiten, in ihr liegt das Maximum und das Minimum aller Bestimmungen; eine zweite Gruppe von sechs Versuchen zwischen $9,4$ und $11,4^{\circ}$ ergibt $c_p = 0,2365$, die dritte Gruppe von 22 Versuchen zwischen $14,5$ und $16,6^{\circ}$ gibt $c_p = 0,23779$. Nehmen wir hierzu die Bestimmung Wiedemann's, welche für die Temperaturen 18 bis $23,6^{\circ}$ gilt, und welche $c_p = 0,2389^1)$ ergibt, so erhalten wir folgende Daten:

Spec. Wärme des Wassers bei	$6,7^{\circ}$	= 1	gesetzt :	c_p	für Luft	=	$0,23741$,
"	"	"	"	"	$10,5^{\circ}$	"	" : c_p " " = $0,23650$,
"	"	"	"	"	$15,2^{\circ}$	"	" : c_p " " = $0,23779$,
"	"	"	"	"	$20,4^{\circ}$	"	" : c_p " " = $0,2389$.

Sehen wir ab von der ersten Bestimmung, welche wegen der angegebenen Umstände unsicher ist, so ist zweifellos eine Zunahme von c_p oder wenn wir c_p als constant voraussetzen, eine Abnahme der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur in diesen Zahlen zu erkennen. Die Voraussetzung, dass für Luft die specifische Wärme bei constantem

1) Die Einzelwerthe E. Wiedemann's ergeben als Mittel $0,2392$, während er selbst als Mittelwerth $0,2389$ angibt. Ich habe es für wahrscheinlicher gehalten, dass ein Druckfehler bei einem Einzelversuch vorgekommen sei, als dass der angegebene Mittelwerth durch einen solchen entsteht sei.

Druck nicht von der Temperatur abhängig sei, werden wir wohl machen können, denn Regnault fand bei sehr verschiedenen Temperaturen der Luft und nahezu gleichen Temperaturen des Calorimeters constante Zahlen, und auch das Ergebniss, dass das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen der Luft mit der Temperatur sich nicht ändere¹⁾, spricht für dieselbe.

Wir finden also in den Beobachtungen Regnault's und E. Wiedemann's über die Grösse c_p dieselbe Thatsache wieder, welche Rowland beobachtet hat. Berechnen wir mit jenen Zahlen und den bekannten Daten Regnault's über v_0 und p_0 das mechanische Aequivalent der Wärme α , indem wir $a = 1/0,003\,668$ setzen, den Mittelwerth der Beobachtungen von Magnus, Regnault, Recknagel, Jolly und Rowland, so erhalten wir:

$$\alpha_{20,4^{\circ}} = 417,45 \quad \alpha_{18,2^{\circ}} = 419,41 \quad \alpha_{10,5^{\circ}} = 421,70 \cdot 10^5 \frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}^2},$$

Zahlen, von denen die beiden ersten mit den entsprechenden Rowland'schen 417,8 und 418,9 recht gut übereinstimmen, während die letzte von der Rowland'schen 419,9 zwar in ihrer Grösse etwas mehr differirt, aber von den vorhergehenden in demselben Sinne abweicht, wie es Rowland beobachtet hat.

Im ganzen bestärkt die angestellte Betrachtung unser Vertrauen zu den Rowland'schen Ergebnissen in hohem Maasse.

Wir kommen nun zu den Resultaten der dritten Methode, aus dem Lenz-Joule'schen Gesetz das Aequivalent der Wärme zu bestimmen.

In erster Linie begegnet uns die Bestimmung Joule's diese ist indessen, worauf Hr. Rowland hinweist, unsicher, weil man je nach dem Verhältniss zwischen der Widerstandseinheit der British Association und dem wahren Ohm, welches von verschiedenen Beobachtern verschieden bestimmt ist, Werthe herleiten kann, welche zwischen 419 und 432 in den hier angewendeten Einheiten liegen. Dasselbe gilt in

1) P. A. Müller, l. c. p. 102.

viel höherem Maasse von der Bestimmung v. Quintus Icilius¹⁾, worauf Hr. F. H. Weber²⁾ aufmerksam macht.

Eine Bestimmung, welche in recht guter Uebereinstimmung mit Rowland ist, ist diejenige von Hrn. F. H. Weber³⁾, welche auf dem in Rede stehenden Wege die Arbeit, welche zur Temperaturerhöhung von 18 auf 19° gemessen am Luftthermometer $419,9 \cdot 10^5 \text{ g cm}^2/\text{sec}^2$ gibt. Diese Uebereinstimmung ist um so auffallender, als Hr. Weber das Verhältniss des Ohms zur Siemenswiderstandseinheit aus eigenen Messungen zu 1,0471 ableitet, eine Bestimmung, welche bekanntlich von den Resultaten sämtlicher anderer Beobachter um über 1 Proc. abweicht. Nimmt man daher an, dass Hr. Weber den Widerstand seines Platindrahtes im Calorimeter in S.-E. richtig gemessen hat, so erhält man, wenn man das legale Ohm zu Grunde legt, den Werth 414,7. Bei einer aufmerksamen Betrachtung findet man aber bald, dass Hr. Weber bei der calorimetrischen Messung einen Fehler beging, welcher jene erste Abweichung compensirte. Es wurde nämlich nicht der Widerstand des Calorimeterdrahtes während des Versuches gemessen, sondern dieser berechnet aus seinem Werthe bei 0° und seinem Temperaturcoëfficienten, indem für die Temperatur des Drahtes diejenige gesetzt wurde, welche das Wasser des Calorimeters hatte. Nun ist aber a priori klar, dass die Temperatur des Drahtes eine höhere, als die des Wassers gewesen sein muss, weil sonst keine Wärmeabgabe von dem Drahte zum Wasser hin stattfinden konnte.

Die Temperatur des Drahtwiderstandes wird sich während der Versuche in der Weise geändert haben, dass von der Anfangstemperatur vor dem Versuch beim Einsetzen des Stromes eine plötzliche sprungweise Erhöhung derselben eintrat, welcher dann eine der Erwärmung des Wassers im Calorimeter proportionale Aenderung folgte. Jene discontinuirliche Widerstandsänderung hat Hr. Weber nicht in Betracht gezogen und daher den Widerstand seines Platin-

1) v. Quintus Icilius, Pogg. Ann. **101**. p. 69. 1857.

2) F. H. Weber, Züricher Vierteljahrsschr. **22**. p. 273. 1877.

3) F. H. Weber, l. c. p. 292 u. ff.

drahtes, den er bei der Reduction auf absolutes Maass zu hoch berechnete, zu klein infolge des Temperaturfehlers in Rechnung gesetzt. Eine Berechnung ergibt, dass eine Temperaturerhöhung des Drahtes über die des Wassers von 10 bis 12° genügt, um eine vollkommene Compensation beider Fehler herbeizuführen. Nun folgt aus meinen Versuchen, dass die Temperatur des Drahtes im Calorimeter beim Uebergang von der Intensität 0,5 auf 0,75 Amp. um etwa 4° zugenommen hat. Bei Anwendung von Stromintensitäten von 4—6 Amp., wie Hr. Weber sie anwendete, werden wir daher eine Temperaturerhöhung von 10—12° leicht für möglich erachten müssen.

Endlich ist in neuester Zeit von Hrn. H. Jahn¹⁾ eine Bestimmung des Wärmeäquivalentes nach derselben Methode unter Anwendung des Eiscalorimeters ausgeführt. Die Messungen mit Leitern erster Ordnung sind mehr ausgeführt zu dem Zweck, die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, um dieselbe dann auf Electrolyte anzuwenden, als zu dem Zweck, eine sichere Bestimmung des Wärmeäquivalentes zu liefern. Es ist deshalb auch auf die Behandlung des Eiscalorimeters nicht so grosse Sorgfalt verwendet, dass dieselbe Genauigkeit, die schon Schuller und Wartha und C. v. Than erzielten, erreicht worden wäre. Trotzdem ist es auffallend, dass sämtliche neun Versuche mit Leitern erster Classe Werthe für das Wärmeäquivalent ergeben, welche kleiner sind, als das von mir erhaltene Mittel. Eine genauere Betrachtung der Resultate des Hrn. Jahn ergibt aber als wahrscheinlich, dass bei Bestimmung einer der electrischen Grössen, welche nach einer Substitutionsmethode ermittelt sind, ein Fehler vorgekommen ist. Denn die ersten fünf Versuche, welche mit einem kleinen Widerstande von 1,3 Ohm angestellt sind, ergeben bei Berechnung mit den von mir zu Grunde gelegten Constanten $417,5 \cdot 10^5 \text{ g cm}^2/\text{sec}^2$, während die folgenden vier Versuche, bei denen ein Widerstand von 3,2 Ohm zur Verwendung kam, $421,0 \cdot 10^5 \text{ g cm}^2/\text{sec}^2$ ergeben. Die Verschiedenheit beider Zahlen voneinander deutet darauf

1) H. Jahn, Wied. Ann. 25. p. 49. 1885.

hin, dass irgend ein Versehen die Messungen mit dem kleineren Widerstande stärker beeinflusst habe, als die mit dem grösseren, und dass dadurch wohl die Abweichung der Resultate des Hrn. Jahn von dem meinigen zu erklären ist.

VI. Folgerungen für die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur.

Aus dem Ueberblick über die verschiedenen Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme entnehmen wir ein entschiedenes Zutrauen zu den Messungen Rowland's, und wir sind nun unter Zugrundelegung dieser Resultate und der Hinzunahme des aus meinen Versuchen sich ergebenden Mittels in den Stand gesetzt, die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur abzuleiten.

Dazu machen wir folgende Annahmen:

1. Die specifische Wärme des Wassers ändert sich zwischen 5 und 0° in derselben Weise linear mit der Temperatur, wie die Rowland'schen Beobachtungen zwischen 5 und 30° ergeben.

2. Zwischen 30 und 100° ändert sich dieselbe linear mit der Temperatur.

Die erste Voraussetzung erscheint gewagt, da die Herren Pfaundler und Platter¹⁾ eine Unregelmässigkeit in der Nähe des Dichtigkeitmaximums wahrscheinlich gemacht haben. Indessen zeigte sich bei einer Wiederholung jener Versuche²⁾ mit besseren Mitteln, dass jene ersten Beobachtungen zu unsicher waren, um eine solche Unregelmässigkeit zu constatiren. Die neueren Beobachtungen von G. G. Gerosa³⁾ sind wohl als fehlerhaft infolge der unsicheren Temperaturbestimmungen durch Quecksilberthermometer zurückzuweisen.

Die zweite Voraussetzung ist qualitativ durch fast alle Beobachtungen gesichert.

Wir erhalten dann, wenn wir die specifische Wärme des

1) Pfaundler und Platter, Pogg. Ann. 140. p. 574. 1870.

2) Pfaundler und Platter, Pogg. Ann. 141. p. 550. 1870.

3) G. G. Gerosa, R. Acad. dei Lincei (3a) 10. 1881.

Wassers zwischen 0 und 1° gleich 1 setzen, den Zahlenwerthen des Wärmeäquivalentes entsprechend folgende Werthe:

Temperatur	Spec. Wärme	Temperatur	Spec. Wärme
0	1	60	1,0057
10	0,9943	70	1,0120
20	0,9893	80	1,0182
30	0,9872	90	1,0244
40	0,9934	100	1,0306
50	0,9995		

Mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 100° $c_m = 1,0045$. Wenn man den in dieser Tabelle gegebenen Verlauf der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° mit den Ergebnissen der directen Versuche, jene Abhängigkeit zu ermitteln, vergleicht, so findet man im allgemeinen eine gute Uebereinstimmung. Bei dieser Vergleichung will ich nur diejenigen Beobachtungen berücksichtigen, welche durch ihre nahe Uebereinstimmung untereinander grössere Sicherheit zu besitzen scheinen. Abgesehen soll werden von den sehr abweichenden Beobachtungen von Jamin und Amaury¹⁾ und M. Stamo²⁾ und ebenso auch von Regnault's³⁾ Beobachtungen, weil gegen ihre Zuverlässigkeit von vielen Seiten wie Bosscha, Pape, Velten Bedenken erhoben sind.

Dass der auf den Rowland'schen Bestimmungen des Wärmeäquivalentes basirende Verlauf der spezifischen Wärme des Wassers auch mit Mischungsversuchen im Einklang ist, hat er selbst⁴⁾ und nach ihm G. A. Liebig⁵⁾ nachgewiesen.

In dem Temperaturintervall von 40 bis 70° ist ebenfalls eine gute Uebereinstimmung des hier abgeleiteten Verlaufes mit dem aus den Mischungsversuchen sich ergebenden vorhanden. In der ersten Spalte der folgenden Tabelle, welche den Vergleich zeigt, sind enthalten drei Temperaturen, c_{12} bedeutet die mittlere spezifische Wärme zwischen den ersten beiden, c_{23} diejenige zwischen den letzten beiden Temperaturen. Unter „berechnet“ ist das Verhältniss c_{12}/c_{23} nach dem hier gegebenen Verlauf angegeben:

1) Jamin und Amaury, Compt. rend. 70. p. 661. 1870.

2) M. Stamo, Inaug.-Diss. Zürich 1877. Beibl. 3. p. 344. 1879.

3) Regnault, Relations. 1. p. 729. 1847.

4) Rowland, l. c. p. 125.

5) G. A. Liebig, Sill. Journ. (3) 26. p. 57. 1893.

Nr.		$\frac{c_{12}}{c_{23}}$ ber.	$\frac{c_{12}}{c_{23}}$ beob.	Diff.	Beobachter
1	42,37 / 26,7 / 20,07	1,0004	1,0033	-0,0029	v. Münchhausen. ber. v. Wüllner. ¹⁾
2	42,0 / 25,34 / 17,22	1,0005	1,0037	-0,0032	
3	43,27 / 25,99 / 17,32	1,0013	1,0038	-0,0025	
4	54,02 / 26,47 / 17,76	1,0049	1,0052	-0,0003	
5	64,25 / 27,11 / 18,66	1,0086	1,0067	+0,0019	
6	61,53 / 26,04 / 17,91	1,0068	1,0075	-0,0007	
7	41,11 / 18,47 / 7,38	0,9964	0,9863	+0,0101	Velten. ²⁾
8	42,6 / 15,32 / 7,06	0,9961	0,9937	+0,0024	
9	42,2 / 23,23 / 7,69	0,9976	0,9968	+0,0008	
10	42,9 / 18,57 / 4,74	0,9963	0,9943	+0,0020	
11	50,2 / 24,55 / 16,37	1,0026	1,0048	-0,0022	
12	56,8 / 24,68 / 17,23	1,0048	1,0060	-0,0012	
13	44,8 / 26,43 / 18,33	1,0020	0,9939	+0,0081	

Die Abweichungen, welche vorkommen, erreichen nur bei den Vergleichen 7 und 13 1 Proc., während alle übrigen unterhalb 0,3 Proc. liegen. Die ersteren beiden würden darauf hindeuten, dass bei 18° ein Maximum stattfinden müsse; dies anzunehmen, gestatten aber nicht die Vergleichen 2 bis 6 und 10, welche dieselbe oder nahe dieselbe Temperatur enthalten. Im ganzen werden wir bei der Schwierigkeit, welche sich exacten Mischungsversuchen entgegenstellt, die Uebereinstimmung als eine vollkommene ansehen müssen.

Unsicherer wird die Vergleichung in dem Temperaturintervall von 70 bis 100°; denn hier weichen die Mischungsversuche stark voneinander ab. Ein Blick auf die folgende Tabelle, in welcher in derselben Weise, wie vorher, die vorliegenden Mischungsversuche zusammengestellt sind, erweist dies.

Nr.		$\frac{c_{12}}{c_{23}}$ ber.	$\frac{c_{12}}{c_{23}}$ beob.	Diff.	Beobachter
1	75,5 / 26,00 / 16,77	1,0112	1,0046	+0,0066	Velten.
2	76,7 / 26,3 / 16,99	1,0115	1,0047	+0,0068	"
3	93,0 / 23,6 / 11,78	1,0143	0,9837	+0,0306	"
4	98,15 / 22,3 / 12,1	1,0154	1,0115	+0,0039	Baumgartner (Pfaundler). ³⁾
5	99,6 / 21,96 / 15,64	1,0169	0,9937—0,9945	+0,0228	Velten.
6	98,2 / 11,42 / 1,45	1,0082	1,0136	-0,0054	Baumgartner (Pfaundler).
7	98,16 / 14,51 / 1,36	1,0095	1,0185	-0,0090	

1) A. Wüllner, Wied. Ann. 19. p. 284. 1880.

2) Velten, l. c. p. 32.

3) Pfaundler, Wied. Ann. 8. p. 648. 1879.

Die grosse Unsicherheit, welche sich hier zwischen den Mischungsversuchen zeigt, gestattet nicht, weder eine Bestätigung, noch eine Widerlegung der berechneten Curve abzuleiten, denn die Abweichungen von den beobachteten Werthen liegen theils nach der einen, theils nach der anderen Seite.

Auch die Bemühungen mit dem Eiscalorimeter, die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur zu fixiren, haben nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Denn sehen wir ab von den sehr unsicheren Versuchen des Hrn. Neesen¹⁾, welche ja allerdings nur orientirende sein sollen, so bleiben zwischen den Resultaten der Herren Henrichsen²⁾ und Velten³⁾ erhebliche Differenzen. In der folgenden Tabelle sind die unter sich vergleichbaren Resultate mit den „berechneten“ in derselben Weise, wie vorher, zusammengestellt:

Nr.	t_1	t_2	t_3	$\frac{c_{12}}{c_{23}}$ ber.	$\frac{c_{12}}{c_{23}}$ beob.	Diff.	Beobachter
1	99,68	0	23,04	1,0102	0,9921	+0,0181	Velten.
2	98,71	0	24,90	1,0097	1,0260	-0,0163	Henrichsen.
3	99,68	0	27,67	1,0107	0,9932	+0,0175	Velten.
4	99,68	0	42,14	1,0118	0,9996	+0,0122	Velten.
5	98,71	0	42,91	1,0117	1,0185	-0,0068	Henrichsen.
6	98,71	0	55,17	1,0104	1,0170	-0,0066	Henrichsen.
7	99,68	0	56,13	1,0103	1,0017	+0,0086	Velten.
8	99,68	0	70,95	1,0072	1,0009	+0,0063	Velten.
9	98,71	0	76,69	1,0070	1,0118	-0,0048	Henrichsen.

Bei beiden Beobachtern stimmen die Einzelmessungen, aus denen die Mittelwerthe gefolgert sind, gleich gut unter sich überein, bei beiden ist gleiche Sorgfalt auf die Temperaturbestimmung gelegt, und trotzdem zeigen die Resultate Differenzen von über 3 Proc. Mitten zwischen beiden Beobachtungen liegen die berechneten Werthe.

Die grossen Verschiedenheiten, welche die mit dem Eiscalorimeter ausgeführten Beobachtungen zeigen, machen es wahrscheinlich, dass dieses Instrument ein für diese Unter-

1) Neesen, Wied. Ann. 18. p. 370. 1883.

2) Henrichsen, Wied. Ann. 8. p. 83. 1879.

3) Velten, l. c. p. 61.

suchung ungeeignetes ist. Denn es ist nicht abzusehen, in welchem Maasse die Fehler, welche beim Oeffnen des Calorimeters, um das erwärmte Wasser hineinfallen zu lassen, infolge der Zimmertemperatur und der Annäherung des Erwärmungsapparates entstehen müssen, die Messung beeinflussen, oder wie diese Fehler vermieden werden können. Die absonderlichen Eigenthümlichkeiten, welche Hr. Velten aus seinen sehr ausgedehnten und unter sich sehr gut übereinstimmenden Versuchen mit dem Eiscalorimeter für die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers folgert, legen den Gedanken nahe, dass jener Fehler die Beobachtungen entstellt habe. Nach Hrn. Velten hat die specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 7° den höchsten Werth, der überhaupt zwischen 0 und 100° vorkommt, sie nimmt dann zwischen 7 und 10° um etwa $3\frac{1}{2}$ Proc. ab, um dann zwischen 10 und 20° wieder um etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. zu wachsen. Bei etwa 40° erreicht sie dann ein zweites Minimum, steigt bis etwa 70°, um dann nahezu constant bis 100° zu bleiben. Die Grösse der specifischen Wärme zwischen 0 und 7° steht im Widerspruch mit den von Hrn. Pfaundler mitgetheilten Messungen Baumgartner's, das Verhalten zwischen 7 und 30° widerspricht den directen Mischungsversuchen G. A. Liebig's und Rowland's und den Bestimmungen des Wärmeäquivalentes des letzteren, dem jene Unregelmässigkeit sicher nicht hätte entgehen können, es widerspricht ferner mehreren Mischungsverhältnissen des Hrn. v. Münchhausen und steht schliesslich im Widerspruch mit dem Verhalten, welches wir aus Regnault's und E. Wiedemann's Bestimmungen der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck gefolgert haben.

Die Uebereinstimmung, welche die vorstehende Zusammenstellung zwischen der „berechneten Curve“ und den directen Messungen ergeben hat, ist in Anbetracht der grossen Unsicherheit der letzteren als eine genügende anzusehen.

Physik. Inst. Berlin.

II. Die Verdampfung in ihrer Abhängigkeit vom äusseren Druck; von A. Winkelmann.

(Hierzu Taf. V Fig. 3.)

Während nach Dalton die Verdampfungs menge einer Flüssigkeit dem Maximaldruck p ihres Dampfes direct, dem äusseren Luftdruck P umgekehrt proportional ist, hat Hr. Stefan¹⁾ im Jahre 1874 nach einer neuen Theorie der Verdampfung gefunden, dass die Verdampfungs menge proportional dem Logarithmus eines Bruches ist, dessen Zähler der Luftdruck P , und dessen Nenner die Differenz des Luftdruckes und des Maximaldruckes p des Dampfes darstellt. Ist die Luft nicht frei von dem Dampf der zu verdampfen den Flüssigkeit (wie es beim Wasser gewöhnlich der Fall ist), und ist p' der Druck des Dampfes in der Luft, so ist die Verdampfungs menge proportional:

$$\log \text{nat} \frac{P - p'}{P - p}.$$

Hr. Stefan hat diese Formel dadurch geprüft, dass dieselbe Flüssigkeit auf verschiedene Temperaturen erwärmt und bei gleichem äusseren Druck die Verdampfungs geschwindigkeit beobachtet wurde. In diesem Fall war in der obigen Formel P constant, $p' = 0$ (weil andere Flüssigkeiten als Wasser benutzt wurden), und p hatte verschiedene Werthe je nach der Temperatur der der Verdampfung unterworfenen Flüssigkeit. Es zeigte sich, dass in der That die obige Formel die Beobachtungen gut wiedergibt.

Eine Prüfung dieser Formel nach einer anderen Seite ist meines Wissens noch nicht vorgenommen. Anstatt nämlich p zu verändern, lässt sich auch der äussere Druck P variiren und so eine Vergleichung der von Dalton und Hrn. Stefan aufgestellten Formeln durchführen. Bei der Wichtigkeit, welche die Stefan'sche Theorie der Verdampfung für verschiedene Vorgänge, ganz besonders für die

1) Stefan, Wien. Ber. 68. 2. Abth. p. 385. 1874.

Diffusion, besitzt, schien mir eine solche Prüfung nicht überflüssig.

§ 1. Versuchsanordnung.

Die Verdampfung wurde in ähnlicher Weise, wie in einer früheren Arbeit¹⁾ angegeben ist, vorgenommen, nur mit der Modification, dass verschiedene äussere Drucke anwendbar waren. Da die entstehenden Dämpfe nicht fortgeführt werden konnten, sondern absorbirt werden mussten, musste man sich auf die Anwendung von Wasser beschränken.

Ein Glasrohr *ab* von 20 mm Durchmesser (siehe Fig. 3) und 210 mm Höhe, welches unten einen engeren Ansatz *cd* von 6 mm Durchmesser und 100 mm Höhe besitzt, nahm ein dünnes, unten geschlossenes Röhrchen *ef*, dessen lichte Weite nahezu 1 mm war, auf. Das Röhrchen *ef* besass eine Millimetertheilung, deren Nullpunkt an dem oberen abgeschliffenen Ende lag, und wurde zum Theil mit Wasser gefüllt. Der Zwischenraum von *ef* und *cd* ebenso wie der untere Theil der weiteren Röhre *ab* wurde mit concentrirter Schwefelsäure so weit gefüllt, dass die Spitze von *ef* eben aus der Schwefelsäure herausah. — Es sei hier sofort erwähnt, dass anfangs in einem Versuche statt Schwefelsäure Phosphorsäureanhydrid angewandt wurde; es wurde constatirt, dass hierdurch kein Unterschied in der Verdampfung hervorgebracht wird; man beschränkte sich deshalb bei den späteren Versuchen auf Schwefelsäure. — Nachdem das Rohr *ab* durch einen Kautschukpfropf, welchen eine Röhre *gh* durchsetzte, geschlossen war, wurde dasselbe in ein grösseres Wasserbad so nahe an die vordere Spiegelglaswand des Bades gesetzt, dass die Wasserkuppe in dem Röhrchen *ef* sich von aussen mit einem Mikroskop beobachten liess. Letzteres besass eine Mikrometertheilung und hatte bei einer 35fachen Vergrösserung einen Focalabstand von 30 mm. Das Rohr *gh* wurde mit einer Quecksilberpumpe verbunden und die Luft hinreichend verdünnt; der zurückbleibende Druck wurde an dem Manometer der Pumpe, welche während des ganzen

1) Winkelmann, Wied. Ann. 22. p. 7. 1884.

Versuches mit dem Apparate in Verbindung blieb, durch ein Kathetometer abgelesen.

Gleichzeitig mit der eben beschriebenen Röhre wurde eine zweite gleicher Art, ohne Verbindung mit der Pumpe, in das Wasserbad gesetzt, um die Verdampfungsmenge unter dem gewöhnlichen Luftdruck zu erhalten. Man gewinnt durch die gleichzeitige Beobachtung zweier solcher Röhren, wie sich später zeigen wird, Vergleichswerthe, welche von kleinen Aenderungen der Temperatur und in Folge dessen des Dampfdruckes fast unabhängig sind.

§ 2. Beobachtungsergebnisse.

Die Verdampfungsmenge in einem engen Rohre ist, wie Hr. Stefan nachgewiesen hat, umgekehrt proportional dem Abstand der Flüssigkeitsoberfläche von dem Ende der Röhre, sobald dieser Abstand nicht zu klein genommen wird. Ist der fragliche Abstand zur Zeit t_0 gleich h_0 , zur Zeit t_1 gleich h_1 , so ist der mittlere Abstand gleich $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)$, und die Grösse:

$$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}$$

gibt die Zeit an, welche verstreicht, damit in dem Abstand 1 eine Flüssigkeitsmenge verdampft, deren Querschnitt gleich dem Querschnitt der Röhre, und deren Höhe gleich 1 ist. Der reciproke Werth des obigen Ausdrucks ist daher proportional der in der Zeiteinheit verdampften Flüssigkeitsmenge, wenn der Abstand des Niveaus vom Ende der Röhre gleich 1 ist.

Die folgenden Tabellen geben die Beobachtungen für diesen Ausdruck wieder. Die Bedeutung der einzelnen Zahlen ergibt sich unmittelbar aus den Tabellen selbst. Parallelversuche, welche zu gleicher Zeit unter verschiedenem Drucke angestellt sind, tragen die gleiche Nummer und sind durch die Indices a und b unterschieden.

Tabelle I.

Nr.	Druck der Luft in mm	Temp.	Zeit	Diff. der Zeiten in Min.	Abstand d. Flüssigkeits- niveaus vom Ende in mm	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$
1a	61,1	16,45	12 ^h 3 ^m Mitt.	217	62,443	3,396
2a	"	16,95	3 40	1038	63,457	3,416
3a	"	16,70	8 58 Morg.	364	68,077	3,297
4a	"	18,13	3 2		69,680	
1b	749,3	16,45	12 ^h 10 ^m Mitt.	207	11,257	47,21
2b	748,0	16,95	3 37	1045	11,640	46,35
3b	748,0	16,70	9 2 Morg.	363	13,437	45,36
4b	747,4	18,13	3 5		14,020	

Tabelle II.

5a	78,75	18,15	8 ^h 40 ^m	207	56,714	3,983
6a	"	19,05	12 7	241	57,623	3,765
7a	"	19,55	4 8	171	58,723	3,694
8a	"	19,65	6 59		59,506	
5b	747,8	18,15	8 ^h 46 ^m	205	12,834	43,03
6b	747,2	19,05	12 11	242	13,200	38,92
7b	746,6	19,55	4 13	170	13,663	39,94
8b	746,8	19,65	7 3		13,971	

Die folgende Tabelle enthält Doppelversuche, indem gleichzeitig vier Rohre der Beobachtung unterworfen wurden; die unmittelbar vergleichbaren Resultate tragen wiederum dieselbe Nummer.

Tabelle III.

Nr.	Druck der Luft in mm	Temp.	Zeit	Diff. der Zeiten in Min.	Abstand d. Flüssigkeits- niveaus vom Ende in mm	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$
9a	56,78	20,95	12 ^h 4 ^m	212	57,817	2,345
10a	"	21,15	3 36	1064	59,360	2,367
11a	"	20,25	9 20 Morg.	371	66,503	2,315
12a	"	21,45	3 31		68,871	
9a'	56,78	20,95	12 ^h 6 ^m	212	55,049	2,446
10a'	"	21,15	3 38	1064	56,600	2,345
11a'	"	20,25	9 22	371	64,117	2,259
12a'	"	21,45	3 33		66,597	
9b	746,1	20,95	12 ^h 7 ^m	213	12,406	35,70
10b	746,4	21,15	3 40	1064	12,878	36,14
11b	747,5	20,25	9 24	371	14,991	36,52
12b	745,9	21,45	3 35		15,654	
9b'	746,1	20,95	12 ^h 9 ^m	213	11,863	37,38
10b'	746,4	21,15	3 42	1063	12,334	35,67
11b'	747,5	20,25	9 25	371	14,551	35,27
12b'	745,9	21,45	3 36		15,257	

§ 3. Vergleichung der Beobachtungen mit den Theorien.

Um eine Vergleichung der Beobachtungen mit den Theorien von Dalton, resp. Stefan zu erhalten, ist es am einfachsten, das Verhältniss der Verdampfungsmengen zu bilden. Wie schon angegeben, ist die Verdampfungs-
menge nach Dalton proportional p/P , wenn p den Druck des Dampfes an der Oberfläche der Flüssigkeit und P den Druck der Luft bezeichnet, unter welchem sich die Verdampfung vollzieht. Ist für zwei Versuche die Grösse p dieselbe, P aber gleich P_1 , resp. P_2 , so ist das Verhältniss der Verdampfungsmengen gleich:

$$(2) \quad \frac{P_2}{P_1}.$$

Nach der Stefan'schen Theorie ist dasselbe Verhältniss gleich:

$$(2) \quad \frac{\log \frac{P_1}{P_1 - p}}{\log \frac{P_2}{P_2 - p}}.$$

Die in den Tabellen mitgetheilten Beobachtungen lassen nun direct dieses Verhältniss ableiten; man hat nur die Quotienten der entsprechenden Werthe von $(t_1 - t_0) / (\frac{1}{3}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0))$ zu bilden.

Zur Berechnung nach den Formeln (1) und (2) wurden für P die Mittelwerthe eingesetzt, welche sich aus der Beobachtung am Anfange und am Ende eines jeden Resultats ergeben; der Druck p des gesättigten Dampfes wurde aus der mittleren Temperatur berechnet.¹⁾ Die Resultate der Berechnungen zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle IV.

Nr.	Mittlere Temp. t	Druck des Dampfes p mm	Druck der Luft $P_2 \mid P_1$ mm	Verhältniss der Verdampfungsmengen nach			Beobachtet		
				d. Beobachtung	Stefan	Dalton	— Stefan ausgedrückt	— Dalton in Proc.	
1,2	16,70	14,12	748,6	61,1	13,89	13,80	12,25	+ 0,7	+ 11,8
2,3	16,82	14,23	748,0	„	13,58	13,80	12,24	- 1,6	+ 9,8
3,4	17,71	15,05	747,7	„	13,76	13,91	12,24	- 1,1	+ 11,0

1) Phys.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXIII.

(Fortsetzung der Tabelle IV.)

Nr.	Mittlere Temp. t	Druck des Dampfes p mm	Druck der Luft P_2 P_1 mm		Verhältniss der Verdampfungsmengen nach			Beobachtet	
					d. Beobachtung	Stefan	Dalton	— Stefan — ausgedrückt	— Dalton — in Proc.
5,6	18,60	15,92	747,5	78,75	10,80	10,49	9,49	+ 2,8	+ 12,1
6,7	19,30	16,63	746,9	„	10,34	10,52	9,48	— 1,7	+ 7,9
7,8	19,60	16,94	746,7	„	10,81	10,54	9,48	+ 2,6	+ 12,3
9,10	21,05	18,52	746,2	56,78	15,26	15,70	13,14	— 2,9	+ 13,9
10,11	20,70	18,13	746,9	„	15,24	15,66	13,15	— 2,8	+ 13,7
11,12	20,85	18,30	746,7	„	15,69	15,67	13,15	+ 0,1	+ 16,2

Die vorstehende Tabelle beweist, dass die Stefan'sche Theorie die Beobachtungen gut wiedergibt; die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen ist bald positiv, bald negativ und beträgt im Mittel 1,8 Proc. Die Werthe, welche nach der Dalton'schen Formel berechnet sind, sind sämmtlich kleiner, als die beobachteten, und zwar im Mittel um 12,1 Proc.

Die berechneten Werthe der vorigen Tabelle zeigen ferner, dass eine kleine Aenderung der Dampfspannung p nur einen geringen Einfluss auf das Verhältniss der Verdampfungsmengen ausübt. Trotzdem die Temperatur zweimal um einen vollen Grad wächst, und infolge dessen die Einzelwerthe um etwa 6 Proc. zunehmen (vergl. die Versuche 1, 2 mit 3, 4), wird das Verhältniss der Verdampfungsmengen um weniger als 1 Proc. geändert. Dies ist der Grund, weshalb sich die Ermittlung des gedachten Verhältnisses sehr gut für die Vergleichung der Theorien eignet.

Es ist noch eine Bemerkung zu machen bezüglich der Verschiedenheit der beiden Abstände des Flüssigkeitsniveaus vom Ende der Röhre. In den Versuchen unter dem Drucke einer Atmosphäre lag nach den Tabellen dieser Abstand zwischen 11,2 und 15,6 mm; in den Versuchen unter geringerem Druck (etwa $\frac{1}{10}$ Atmosphäre) zwischen 55,0 und 69,7 mm. Bei diesen letzteren Versuchen wurde der Abstand deshalb grösser gewählt, um die Geschwindigkeit der Verdampfung abzuschwächen. Nun ist früher¹⁾ nachgewiesen, dass der Ab-

1) Winkelmann, Wied. Ann. 22. p. 155. 1884.

stand der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende der Röhre unter bestimmten Bedingungen auf den Diffusionscoefficienten von Einfluss ist, und dass ferner mit wachsendem Abstand der Diffusionscoefficient sich einem Grenzwert nähert. Der gedachte Einfluss ist um so grösser, je stärker die Verdampfung ist. So fand sich damals, dass in der höheren Temperatur (etwa 92°) der Diffusionscoefficient Wasserdampf-Wasserstoff in dem Intervall von $h = 25$ bis 46 (wo h den Abstand der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende der Röhre bezeichnet) um 0,47 Proc. zunimmt, wenn h um 1 mm wächst; bei der niedrigeren Temperatur (etwa 49°) war der entsprechende Zuwachs nur 0,065 Proc. Vergleicht man die Grössen:

$$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)} = A$$

miteinander (bezogen auf sec und cm), so findet sich in der höheren Temperatur $A = 1020$, in der niedrigeren $A = 11050$. Hieraus geht hervor, dass der Einfluss von h um so geringer ist, je grösser A , d. h. je langsamer die Verdampfung vor sich geht.

Da auch für Luft wenigstens in der höheren Temperatur Versuche über den Einfluss von h vorliegen, so lässt sich dieser für die jetzt mitgetheilten Versuche annähernd berechnen. In dem Intervall von $h = 23$ bis $h = 71$ mm beträgt der Zuwachs des Diffusionscoefficienten Wasserdampf-Luft bei der Temperatur 92,4° 0,18 Proc. pro Millimeter; es ist hier¹⁾ die Grösse $A = 3250$. In den jetzigen Versuchen ist, wie der folgende Paragraph zeigt, der Minimalwerth von A bei dem Drucke einer Atmosphäre gleich 216 000; es wird deshalb A nur eine Aenderung von etwa 0,003 Proc. pro Millimeter erfahren, und eine Reduction von $h = 11$ auf $h = 61$ mm wird den Diffusionscoefficienten nur um 0,15 Proc. vergrössern. Hieraus folgt, dass die oben mitgetheilten Beobachtungen, obschon sie sich auf verschiedene Abstände der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende der Röhre beziehen, doch unmittelbar miteinander vergleichbar sind; denn bei der

1) l. c. p. 153.

schwachen Verdampfung ist der fragliche Abstand von fast verschwindendem Einfluss, und deshalb stellen die beobachteten Resultate fast genau jene Grenzwerthe dar, die sie mit wachsendem Abstand erreichen würden.

§ 4. Berechnung des Diffusionscoëfficienten. •

Um zu ermitteln, in wie weit die einzelnen Beobachtungsreihen untereinander übereinstimmende Resultate liefern, wurde der Diffusionscoëfficient des Wasserdampfes in Luft berechnet. Hierzu diente die Stefan'sche Formel mit einer kleinen Correction, welche sich auf die Temperatur bezieht.¹⁾ Die Formel lautet:

$$K_{\tau} = \frac{(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}{2} \cdot \frac{s}{d_1} \cdot \frac{273 + \tau}{273} \cdot \frac{1}{(t_1 - t_0) \{ \log_{\text{nat}} P - \log_{\text{nat}} (P - p) \}}$$

In derselben bedeutet h_0 , h_1 , τ , t , P und p dasselbe, wie in den obigen Tabellen; s stellt die Dichtigkeit des Wassers bei τ^0 , bezogen auf Luft von 0^0 und 76 cm Druck als Einheit, dar; d_1 die normale Dichte des Dampfes, ebenfalls bezogen auf Luft von 0^0 und 76 cm Druck als Einheit; es ist $d_1 = 0,623$ gesetzt. K_{τ} gibt den Diffusionscoëfficienten, bezogen auf 76 cm Druck und die Temperatur τ des Versuches; die zu Grunde liegenden Einheiten sind Centimeter und Secunden.

Um die in § 2 angegebenen Werthe für $(t_1 - t_0) / (\frac{1}{2}(h_1 - h_0)(h_1 + h_0))$ auf Centimeter und Secunden zu reduciren, sind dieselben mit $60 \cdot 10^3$ zu multipliciren.

Die einzelnen Beobachtungen jeder Versuchsreihe sind zu einem Mittelwerthe vereinigt, der in der folgenden Tabelle angegeben ist. Aus den Werthen K_{τ} wurde K_0 nach der Formel:

$$K_{\tau} = K_0 \left(\frac{273 + \tau}{273} \right)^2$$

berechnet.

1) l. c. p. 20.

Diffusionscoefficienten, Wasserdampf-Luft, reducirt auf
76 cm Druck.

Nr. des Versuchs	1a bis 4a	1b bis 4b	5a bis 8a	5b bis 8b	9a bis 12a	9b bis 12b
P (cm)	6,11	74,81	7,875	74,70	5,678	74,86
p (cm)	1,447	1,447	1,650	1,650	1,832	1,832
τ	17,08	17,08	19,27	19,27	20,87	20,87
$\frac{s}{d_1}$	1240	1240	1239	1239	1239	1239
$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}$	20220	277 920	22884	242 980	14076	216 720
K_r	0,241	0,243	0,247	0,244	0,232	0,235
K_0	0,213	0,215	0,215	0,213	0,201	0,203

Die Werthe von K_0 schwanken zwischen 0,201 und 0,215. Die Ursache dieser Differenzen ist theilweise in der Bestimmung der mittleren Temperaturen für die einzelnen Beobachtungen begründet. Da die Temperatur nur am Anfange und am Ende eines jeden Versuches ermittelt wurde, und der einzelne Versuch mehrfach über 12 Stunden dauerte, wird die Bestimmung der mittleren Temperatur in der angegebenen Weise nothwendig mit einiger Unsicherheit behaftet sein. Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit — eine Vergleichung der Verdampfungsmenge unter verschiedenem äusseren Druck mit den Theorien von Dalton und Stefan — wird hierdurch aber, wie schon früher bemerkt, nicht berührt. Der Mittelwerth der obigen Bestimmungen für K_0 ist 0,210, während die älteren Versuche, die bei 49,5, resp. 92,4° angestellt waren¹⁾, für K_0 die Werthe 0,203 und 0,193 geliefert hatten.

Jena, im Januar 1888.

1) l. c. p. 160.

III. *Ueber das Ausströmen der Electricität aus einem glühenden electrischen Körper;*
von K. R. Koch.

Die Versuche von den Herren Guthrie¹⁾, Nahrwold²⁾, Elster und Geitel³⁾ zeigen, dass sich die beiden Electricitäten, die positive und die negative, einem glühenden festen Körper gegenüber verschieden verhalten. Hr. Guthrie fand, dass ein negativ geladenes Electroskop durch eine weissglühende Eisenkugel leichter entladen wird, als ein positiv geladenes; war die Eisenkugel nur rothglühend, so konnte vermittelst derselben keine positive Electricität von einer Electrismaschine auf ein Electroskop übertragen werden, wohl aber negative. Hr. Nahrwold beobachtete, dass das Maximum der Ladung der Luft bei Zuführung der Electricität durch einen galvanisch-glühenden Platindraht bei Ladung mit positiver Electricität schneller eintrat, als bei Ladung mit negativer; er stellt als eine der möglichen Erklärungen die auf, dass positive Electricität aus einem glühenden Drahte leichter ausströme, als negative. Die Herren Elster und Geitel erklären die Guthrie'schen wie alle hierher gehörigen Erscheinungen durch die von ihnen entdeckte positive Electrisirung der Luft, wenn dieselbe mit einem glühenden Körper in Berührung kommt. Im Verlaufe dieser von mir unternommenen Untersuchung ist eine neue Abhandlung der Herren Elster und Geitel erschienen⁴⁾, in der sie die erwähnte, von Hrn. Nahrwold beobachtete Erscheinung ebenfalls durch jene positive Electrisirung der Luft an glühenden Körpern erklären und zu dem Resultate kommen, dass „immer diejenige Electricität am schnellsten entladen wird, deren Vorzeichen der durch den Glühprocess im Gase entwickelten entgegengesetzt ist.“

Es schien mir bei diesen sich zum Theil widersprechenden Erklärungen nun nicht unwichtig zu sein, diese Erschei-

1) Guthrie, Phil. Mag. (4) 46. p. 257. 1873. u. Beibl. 6. p. 686. 1882.

2) Nahrwold, Wied. Ann. 5. p. 460. 1878.

3) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 19. p. 588. 1883. 26. p. 1. 1885.

4) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 31. p. 109. 1887.

nungen von neuem zu untersuchen. Es zeigte sich hierbei, dass in der That mehr positive Electricität aus einem glühenden Drahte (bei einem Glühzustande von dunkler Rothgluht bis Weissgluht) ausströmt, als negative; bei intensiver Weissgluht erreicht die Menge der ausströmenden negativen Electricität nahe die der positiven, einige Versuche scheinen darauf hinzudeuten, dass bei dem höchsten Grade des Glühens (in den Augenblicken kurz vor dem Durchschmelzen des Drahtes) ebensoviel (vielleicht sogar mehr) negative Electricität ausströmt, als positive.

Man kann diese Erscheinungen auf zwei Arten nachweisen; entweder kann man die Abnahme der dem glühenden Drahte ertheilten Ladung beobachten, oder man kann die von dem glühenden Drahte an die umgebende Luft abgegebene Electricitätsmenge durch Beobachtung der Zunahme des Luftpotentials bestimmen. Ich habe beide Wege in der nachfolgenden Untersuchung eingeschlagen.

Verbindet man den galvanisch-glühenden Platindraht, der sich bei diesen Versuchen frei in der Zimmerluft befand, mit einem Goldblatt-Electroskop [es versteht sich natürlich, dass sowohl die Batterie wie die Leitungsdrähte sehr sorgfältig isolirt sein müssen¹⁾], so gelingt es leicht, das Electroskop auch bei glühendem Drahte mittelst einer geriebenen Siegellackstange (also negativ) zu laden; das Electroskop hält diese Ladung eine geraume Zeit; theilt man ihm jedoch durch eine geriebene Glasstange positive Electricität mit, so divergiren die Blätter wohl anfänglich, sie fallen jedoch bald wieder zusammen. Man kann den Versuch auch so anstellen, dass man das Electroskop mit dem Platindraht bei offener Kette (die zum Glühendmachen dient) verbindet, dasselbe positiv oder negativ ladet und alsdann erst durch Schliessen des Stromes den Draht zum Glühen bringt; es fallen dann wiederum die Blätter schneller zusammen, wenn das Electroskop negativ geladen ist. Diese Erscheinungen sind, wie oben erwähnt, abhängig von der Intensität des Glühens.

1) Die Batterie war durch Paraffinklötze isolirt, die Drähte durch eine etwas veränderte Form Mascart'scher Isolatoren.

Um letztere Messung bequem ausführen zu können, wurden die Blättchen des Goldblattelectroskopes vermittelst einer Linse auf einen Schirm projicirt; es konnte dann in der Projection bequem ihr Abstand gemessen werden; da sich Schirm und Electroskop je in der doppelten Brennweite der Linse befanden, so war die auf dem Schirm gemessene Divergenz gleich der wirklichen der Goldblättchen. Die Messung geschah vermittelst eines mit Spitzen versehenen Kalibermaassstabes. Es ergab sich Folgendes:

Art der electrischen Ladung	Glühzustand des Drahtes	Abnahme der Divergenz der Blättchen in der ersten Minute	
		in Millim. uncorrigirt	in Proc. der Anfangsladung (corrigirt wegen sonst. Verlustes)
negativ	weissglühend	1,5 mm	5 Proc.
"	"	4,4 "	8 "
positiv	"	10,4 "	53 "
"	"	20,0 "	64 "
negativ	hellroth- glühend	2 mm	5 Proc.
"	"	4,0 "	7 "
positiv	"	11,5 "	56 "
negativ	dunkelroth- glühend	1,2 mm	0 Proc.
positiv	"	20 "	60 "

Sehr grosser Genauigkeit ist natürlich diese Messung nicht fähig; es wurden deshalb die Quadranten eines Thomson'schen Quadrantelectrometers (Mascart'scher Form) auf ein passendes (entgegengesetztes) Potential geladen und die Nadel mit der Mitte der Batterie, die den Platindraht zum Glühen brachte, verbunden und auf diese Weise die Abnahme des Potentials unter dem Einflusse des Glühens beobachtet. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt; die Ladung wurde ausgeführt mit 100 Elementen einer Zn-Cu-MgSO₄-Batterie:

Art der electricischen Ladung	Glühzustand des Drahtes	Abnahme der Ladung in den drei ersten Minuten	
		in Sealentheiten	in Proc. des Anfangsausschlages (corr. wegen sonstigen Verlustes)
1) negativ	weissglühend	36,0	33 Proc.
positiv	"	48,5	54 "
"	"	47,5	62 "
negativ	"	36,0	37 "
positiv	"	43,0	70 "
negativ	dunkelgelbglühend	15,9	8 "
positiv	"	35,5	49 "
negativ	"	13,0	6 "
2) positiv	weissglühend	38,0	65 "
negativ	"	29	50 "
negativ	hellgelbglühend	23	42 "
positiv	"	29	53 "
negativ	gelbglühend	6	11 "
positiv	"	28,5	50 "
positiv	rothglühend	29,5	47 "
negativ	"	0	0 "
negativ	dunkelrothglühend (kaum sichtbar)	0	0 "
positiv	"	4	7 "

Man sieht daraus, dass bei niederen Glühzuständen negative Electricität von dem glühenden Draht nahezu gar nicht abgegeben wird. Bei Weissgluht nähert sich die Menge der ausströmenden negativen Electricität der der positiven.

Auch mit kleineren Potentialen von 1 bis 20 Volt. circa wurden Versuche angestellt und ebenfalls die entsprechende starke Abnahme der positiven Ladung beobachtet; jedoch sind diese Versuche nicht einwurfsfrei, da, wie die Herren Elster und Geitel nachgewiesen haben, durch das blosse Glühen des Platindrahtes dieser, mithin auch die isolirte Batterie, deren Mitte mit dem Electrometer verbunden war, negativ electricisch werden.

Ein Versuch, direct mit einem empfindlichen Galvanometer dieses Ausströmen der Electricität zu beobachten, gelang nicht.

Diese aus dem glühenden Drahte ausströmende Electricität findet sich in der den Draht umgebenden Luft wieder

und kann, nach der oben erwähnten zweiten Methode, mittelst eines Sammelapparates (Water dropping Collector, isolirter Bunsen'scher Brenner oder Spiritusflamme) nachgewiesen werden. Gewöhnlich wurde wegen seiner grösseren Empfindlichkeit ein Flammensammler (Bunsen'scher Brenner aus Platin) benutzt; es zeigen sich jedoch auch alle unten zu beschreibenden Erscheinungen bei Anwendung eines Water dropping Collectors. Alle Beobachtungen wurden in einem abgeleiteten Metallgehäuse von ca. 1 cbm Inhalt¹⁾ angestellt, um von äusseren Influenzwirkungen unabhängig zu sein. Es wurde davon Abstand genommen, den Beobachtungsraum staubfrei zu machen, weil sich zeigte, wie die inzwischen veröffentlichten Untersuchungen des Hrn. Nahrwold²⁾ dies auch bestätigt haben, dass ein staubfreier Raum (das Gefäss war innen mit Glycerin bestrichen) sofort wieder staubhaltig wurde, wenn der Platindraht in ihm glühte. Die Untersuchung, ob der Raum staubhaltig oder staubfrei ist, wurde nach Hrn. Aitken's³⁾ Vorgang mit einem Dampfstrahl gemacht; dieser ist in einem staubfreien Raum unsichtbar, dagegen sichtbar in einem staubhaltigen. Alle Zuleitungsdrähte waren sehr sorgfältig isolirt und wurden vor und nach jedem Versuche auf ihre Isolation geprüft; sie waren ausserdem in abgeleiteten Metallröhren geführt, weil die Vorversuche gezeigt hatten, dass Influenzwirkungen von irgend welchen electrischen Körpern ausserhalb einen grossen Einfluss auf die Zuverlässigkeit der Resultate hatten. Die nöthigen Verbindungen während der Versuche wurden durch Kupferbügel hergestellt, die mit Handgriffen aus Siegellack versehen waren und die in isolirte Quecksilbernäpfe tauchenden Drahtenden verbanden; hierbei werden nun oft durch die Berührung mit den Fingern die Handgriffe negativ electrisch; man vermeidet die dadurch hervorgerufenen Fehler,

1) Es ist gut, eine solche Grösse des Gehäuses anzuwenden, weil sonst leicht bei Anwendung eines Flammensammlers durch die Ableitung der Flammengase nach den mit der Erde verbundenen Gefässwänden Unregelmässigkeiten entstehen.

2) Nahrwold, Wied. Ann. 31. p. 448. 1887.

3) Aitken, Nat. 29. p. 322. 1884.

wenn man an den Handgriff des Bügels ein Metallstäbchen kittet und immer an diesem den Bügel aufhebt; dadurch kann man die Verbindungen herstellen, ohne die Isolation zu stören, aber auch ohne Electricität hervorzurufen. Eine weitere Fehlerquelle bildet der Bunsen'sche Brenner, der, wie von Hrn. Pellat bereits nachgewiesen ist, bei der Verbrennung positiv electrisch wird, während die umgebende Luft sich während der Verbrennung negativ ladet; ausserdem ist eine möglichst kleine Flamme anzuwenden, wie gleichfalls von Hrn. Pellat bemerkt ist, weil bei einer grossen, flackern- den Flamme die Resultate schwankend und ungenau werden.¹⁾

Die Sammelapparate (der Bunsen'sche Brenner, der Water dropping Collector etc.) sind gegen Influenzwirkung bekanntlich sehr empfindlich; man könnte vielleicht daran denken, dass die auf dieselben von einem glühenden Drahte ausgeübte Wirkung auf einer blossen Influenz beruhte. Dann müsste nach unserer sonstigen Kenntniss der electrischen Influenzerscheinungen dieselbe Wirkung auf den Sammelapparat auch ausgeübt werden bei nichtglühendem Drahte, und die Art der Electricität müsste ohne Einfluss sein. Die Versuche bestätigten dies jedoch nicht.

Es wurde nun zunächst untersucht, welchen Einfluss die Intensität des Glühens des Drahtes auf die Ladung der Luft hatte; die im Folgenden mitgetheilten Versuche sind willkürlich aus der sehr grossen Zahl der angestellten Beobachtungen herausgegriffen.

Unter Rubrik Ladung bedeutet: „Null“, dass der glühende Platindraht nicht mit irgend einer Electricitätsquelle verbunden war; „- n“, dass er mit dem negativen Pol einer Batterie von n -Elementen, „+ n“, dass er mit dem positiven Pol von n -Elementen verbunden war, wobei der entsprechende andere Pol der Batterie zur Erde abgeleitet war. Die gegenüberstehende Zahl unter der Rubrik: „Electrometer“ gibt dann an, welches Potential, ausgedrückt in Scalentheilen (der Ablenkung der Electrometernadel), die Luft des Gehäuses an der Stelle besitzt, an welcher sich der Sammelapparat befindet.

1) Pellat, Journ. de Phys. (2) 4. p. 256. 1885.

I. Als Sammelapparat diente eine Alkoholflamme, deren Docht mit dem Electrometer verbunden war. 1 Volt liefert am Electrometer eine Ablenkung von 63 Scalentheilen.

Glühzustand des Drahtes	Ladung	Electrometer	Glühzustand des Drahtes	Ladung	Electrometer
rothglühend	0	+ 50	weissglühend	0	+ 26
"	-100	+ 20	"	-100	-∞ ^{*)}
"	+100	+∞	"	+100	+∞
"	0	+ 23	"	+100	+∞
"	-100	+ 16			
"	-100	+ 12			
"	-100	± 0			
"	+100	+∞			
"	0	+ 26			

*) Bei der negativen Ladung findet die Ablenkung schneller statt als wie bei der positiven.

II. Als Sammelapparat diente ein Bunsen'scher Brenner; 1 Volt liefert am Electrometer eine Ablenkung von 62 Scalentheilen.

Glühzustand des Drahtes	Ladung	Electrometer	Glühzustand des Drahtes	Ladung	Electrometer
dunkelrothglühend	0	+ 7	rothglühend	0	+ 25
"	-100	+ 9	"	-100	+ 20
"	0	+ 12	"	0	+ 25
"	+100	+∞	"	+100	+∞
"	0	+ 21	gelbglühend	0	+ 30
"	-100	+ 18	"	-100	- 15
"	0	+ 15	"	0	+ 27,5
"	-100	+ 14	"	+100	+∞
"	0	+ 16	weissglühend	0	+ 17
"	+100	+∞	"	+100	+∞
rothglühend	0	+ 23	"	-100	-∞
"	-100	+ 17			
"	0	+ 21			
"	+100	+∞			

Bei den letzten zwei Versuchen wurde bei positiver Ladung im Mittel aus 5 Versuchen gefunden, dass das Ende der Scala erreicht war nach 8,2 Secunden, bei negativer Ladung ebenfalls im Mittel aus 5 Versuchen in 8,3 Secunden.

III. Um alle blossen Influenzwirkungen auszuschliessen und auch unabhängig von dem Potential zu sein, das durch die Verbrennung entsteht, wurde einerseits ein Water dropp-

ing Collector als Sammelapparat angewandt und andererseits der glühende Platindraht mit einem Drahtkorbe umgeben, der zur Erde abgeleitet war. Die Empfindlichkeit des Electrometers war reducirt, sodass 1 Volt. eine Ablenkung von 27 Scalentheilen lieferte. War der Platindraht in einem solchen abgeleiteten Drahtkorbe eingeschlossen, so dauerte es etwas länger, bis der Sammelapparat das Maximum der Ladung der Luft anzeigte; es wurde deshalb der Stand des Electrometers nach 7,5 Minuten notirt; es ergab sich:

Glüh- zustand d. Drahtes	Ladung	Ausschlag des Electr. nach 7,5 mm	Glüh- zustand d. Drahtes	Ladung	Ausschlag des Electr. nach 7,5 mm
kalt "	+100 -100	+ 2 - 1	intensiv weissglüh. }	-100 +100	-154 +270
rothglühend "	-100 +100 -100	- 24 +165 - 12	nahezu weissglüh. }	+100 -100	+195 - 52
			gelbglühend "	+100 -100	+109 - 17

Lässt man den Draht nur glühen, ohne ihn mit einer Electricitätsquelle zu verbinden, leitet ihn etwa zur Erde ab, so ladet sich, wie die Herren Elster und Geitel beobachtet haben, die Luft positiv electrisch. Diese Ladung ist jedoch nur so gering, dass sie auf die soeben erwähnten Erscheinungen nicht von belangreichem Einfluss sein kann; gewöhnlich betrug dieselbe nur 10—20 Scalentheile.

Es wurde noch ferner untersucht, welchen Einfluss der Abstand des Sammelapparates von dem glühenden Platindraht habe. Es zeigte sich dabei, dass innerhalb der Versuchsgrenzen die Grösse desselben nahezu gleichgültig war, nur trat das Maximum der Ladung, wie zu erwarten war, in grösserer Entfernung später ein, als wie in geringerer. Folgende Versuchsreihen geben darüber Aufschluss.

Als Sammelapparat diente ein Bunsen'scher Brenner. 1 Volt. lieferte am Electrometer eine Ablenkung von 68,3 Scalentheilen.

a) Abstand 3 cm.

Ladung	Electrometer
0	+90
-20	+76,6
0	+90
+20	+ ∞

b) Abstand 6 cm.

Ladung	Electrometer
0	+92,5
+20	+ ∞
0	+90
-20	+77
0	+93,4
-20	+78

c) Abstand 12 cm.

Ladung	Electrometer
0	+89
-20	+78,5
0	+90,5
+20	+ ∞

d) Abstand 24 cm.

Ladung	Electrometer
0	+92
-20	+89
0	+92
+20	+ ∞

Es findet also von dem geladenen glühenden Platindraht aus ein Uebergang von Electricität statt, der von dem Glühzustande in der Weise abhängig ist, dass bei dunkler Rothgluth fast nur positive Electricität ausströmt; mit steigender Intensität des Glühens wächst die Menge der ausströmenden negativen Electricität und erreicht bei intensiver Weissgluth die der positiven, ja es scheint, als ob sie dieselbe bei einer Erhitzung des Drahtes bis zum Schmelzen überträfe. In naher Beziehung hierzu steht wohl auch die von Hrn. Hittorf¹⁾ entdeckte Abnahme des Kathodengefälles bei hinlänglich stark erhitzter Kathode.

Es ist schwer, sich eine Vorstellung von der Ursache dieses unipolaren Verhaltens zu machen. Die nach den neuesten Untersuchungen von Hrn. Nahrwold wahrscheinliche Annahme, dass die Electrification der Luft in einer Electrification des die Luft erfüllenden Staubes bestehe, erklärt dieses entgegengesetzte Verhalten derselben bei Berührung mit einem glühenden Körper nicht, denn man sieht nicht ein, weshalb von dem glühenden Körper mehr positiv geladene Theilchen, als wie negativ geladene fortgeschleudert werden sollten. Es sind auch jedenfalls wohl keine sichtbaren Staubtheilchen, welche die Ladung der Luft vermitteln; denn nach der Entdeckung von Tyndall²⁾ ist jeder erhitzte

1) Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 133. 1884.

2) Tyndall, On Dust and Disease; lecture given at the Royal Inst. in 1870. Proc. Roy. Inst. 6. 1872.

Körper mit einem staubfreien Raume umgeben, dessen Grösse mit der Temperatur wächst. Auch dieser Raum verhält sich den beiden Electricitäten gegenüber verschieden, bei positiver Ladung des erhitzten Körpers wird die staubfreie Schicht dicker, bei negativer dagegen dünner, wie dies auch die Versuche der Herren Lodge und Clark¹⁾ zeigen.

Es schien deshalb nicht uninteressant zu sein, einige Versuche über den Uebergang der Electricität vom glühenden Drahte zu dem Sammelapparat anzustellen. Es lässt sich nun leicht zeigen, dass man es hierbei als Träger der Electricität mit Theilchen zu thun hat, die einestheils, scheint es, geradlinig fortgeschleudert werden, die anderentheils aber durch Strömungen überall hingelangen können. Es geben jedoch die Versuche keine Entscheidung darüber, ob man es mit Luft oder Staubtheilchen als Träger zu thun hat. Stellt man zwischen den glühenden Platindraht und den Sammler einen Schirm, der zur Erde abgeleitet ist, so wird die Wirkung bei geladenem glühenden Drahte wohl geschwächt und verzögert, aber nicht aufgehoben. Es wurde ferner der glühende Platindraht in einen zur Erde abgeleiteten Cylinder gesteckt, der an dem einem Ende durch einen Kautschukpfropfen, durch den der Platindraht geführt, geschlossen war; das andere Ende lief in eine Röhre von ca. 1 cm Weite aus; der Platindraht stand in der Axe des Cylinders, sodass er durch die 1 cm weite Röhre gesehen werden konnte; der Sammelapparat zeigte die grösste Ladung an, wenn er in der Verlängerung der Axe der Röhre stand, also von den supponirten direct fortgeschleuderten Theilchen getroffen wurde, aber auch, wenn er sich beträchtlich seitwärts davon befand, zeigte er jene von der Art der mitgetheilten Electricität und dem Glühzustande des Drahtes abhängigen Erscheinungen.

Gibt der Sammelapparat selber zu solchen Luftströmungen Anlass, wie dies ein Bunsen'scher Brenner thut, so reagirt ein solcher Apparat schneller als z. B. ein Waterdropping-Collector, bei dem dies nicht der Fall ist. Man kann aber auch letzteren sofort zum Reagiren bringen, wenn

1) Lodge u. Clark, Phil. Mag. (3) 17. p. 314 ff. 1884.

man von dem glühenden geladenen Platindraht her einen Luftstrom gegen ihn sendet.

Es wurde endlich der geladene glühende Platindraht vollkommen von dem Sammelapparat getrennt, indem der Draht in ein allseitig geschlossenes und nach Belieben zu isolirendes oder abzuleitendes Gefäß eingeschlossen wurde. War das Gefäß von Metall, und war es zur Erde abgeleitet, so zeigte sich keine Wirkung; war es isolirt, so traten die Erscheinungen gerade so auf, als befände sich der Draht frei dem Sammler gegenüber; dies erklärt sich dadurch, dass das Metallgefäß durch die vom Drahte ausströmende Electricität geladen wurde und nun durch Influenz auf den Sammelapparat wirkte. Dieselbe Erscheinung, wie bei einem isolirten Metallgefäß, trat auch ein, wenn der Platindraht sich in einem Glasballon befand; wurde der Glasballon aber auf der Oberfläche leitend gemacht (was durch Bepinseln mit käuflicher Bronze leicht geschehen kann), so verhielt er sich abgeleitet wie das abgeleitete Metallgefäß, d. h. es fand keine Einwirkung auf den Sammelapparat statt; isolirte man denselben, so zeigten sich sofort an dem mit dem Sammelapparate verbundenen Electrometer die entsprechenden Ausschläge, herrührend von der auf der Oberfläche des Glasballons angesammelten Ladung, die direct mit dem Electrometer nachgewiesen werden konnte.

Wenn diese Versuche nun auch die Frage nicht zu entscheiden vermögen, ob die Luft selbst electricisirt wird, oder nur der in ihr enthaltene, wenn auch unsichtbare Staub, so erklären sich doch die am Anfang der Untersuchung angeführten Beobachtungen des Hrn. Nahrwold wie die Experimente des Hrn. Guthrie in einfacher und ungezwungener Weise aus diesem, durch die obigen Versuche nachgewiesenen leichteren Ausströmen der positiven Electricität aus glühenden Körpern.

Es wurden noch Versuche angestellt in luftverdünnten Räumen und in solchen, die mit Wasserstoff angefüllt waren, ohne dass im wesentlichen andere Resultate hierbei erhalten worden sind.

Phys. Inst. d. Univ. Freiburg i. B., 24. Dec. 1887.

IV. *Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation; von Franz Streintz.*

(Aus dem 96. Bde. der Sitzungsber. der k. Acad. der Wiss. zu Wien, II. Abth., vom 21. Juli 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(III. Abhandlung.) ¹⁾

3. Die Polarisation des Quecksilbers.

Zur Untersuchung wurde chemisch reines Quecksilber in Glasnöpfchen von 5,90 qcm Niveaufläche verwendet. Die Verbindung zwischen den Electroden und der Leitung stellten Platindrähte her, welche durch Siegellack sorgfältig vor der Berührung mit dem Electrolyten geschützt waren.

Die Anfangsdifferenzen zwischen Quecksilber und Zink variirten zwar zwischen 1,27 und 1,35 V., unterlagen aber auch bei lange dauernder Berührung mit der Schwefelsäure kaum einer Veränderung. Es liessen sich daher die beiden Einzelpolarisationen ($\text{Hg} + \text{O} | \text{Hg}$ und $\text{Hg} | \text{Hg} + \text{H}$) auch hier mit ziemlicher Genauigkeit berechnen. Zur Electrolyse dienten Kräfte von 1,1 V. (1 Daniell) bis 5,5 V. (5 Daniells) aufwärts. Das Quecksilber wurde für jede Versuchsreihe erneuert.

1) e. K. = 1,1 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m	7,5 ^m
Hg + O Hg =	0,16	—	0,16	—	0,16	—	0,16	—
Hg Hg + H =	—	0,90	—	0,90	—	0,88	—	0,88
	8,5 ^m	9,5 ^m	10,5 ^m	12 ^m	14 ^m	16 ^m	18 ^m	20 ^m
Hg + O Hg =	0,17	—	0,17	—	0,16	—	0,15	—
Hg Hg + H =	—	0,88	—	0,90	—	0,90	—	0,89
	22 ^m	24 ^m	26 ^m	28 ^m	30 ^m	3 ^h 30 ^m		
Hg + O Hg =	0,16	—	0,14	—	0,14	0,20		
Hg Hg + H =	—	0,91	—	0,91	—	0,88.		

Die Gesamtpolarisation beträgt 1,04 bis 1,08 V. und wird daher nur um Geringes von e. K. übertroffen. Bemerkenswerth ist die grosse Ueberlegenheit der *H*-Polarisation. Das Ansehen der Kathode blieb völlig unverändert, der Spiegel der Anode hingegen erschien drei Stunden nach erfolgtem Schliessen des Elementes etwas getrübt.

1) Vgl. F. Streintz, Wien. Ber. 95. p. 686. 1887. Wied. Ann. 32. p. 116. 1887.

Nach Oeffnen des Stromes behielt die Anode durch 30 Minuten ihren Potentialwerth unverändert, während die Kathode schon nach 8 Minuten vollkommen polarisationsfrei war.

2) e. K. = 2,2 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m	7,5 ^m
Hg + O Hg =	0,21	—	0,46	—	0,45	—	0,46	—
Hg Hg + H =	—	1,45	—	1,45	—	1,43	—	1,42
	8,5 ^m	9,5 ^m	10,5 ^m	12 ^m	14 ^m	16 ^m	18 ^m	20 ^m
Hg + O Hg =	0,47	—	0,45	—	0,43	—	0,43	—
Hg Hg + H =	—	1,42	—	1,43	—	1,42	—	1,41
	22 ^m	24 ^m	26 ^m	28 ^m	30 ^m	2 ^h 0 ^m		
Hg + O Hg =	0,43	—	0,42	—	0,43	0,43		
Hg Hg + H =	—	1,40	—	1,40	—	1,37.		

Die Gesamtpolarisation erreicht nach 2,5 Minuten einen Maximalwerth von 1,91 V., um dann langsam und stetig abzunehmen. Die Anode hatte sich gleich nach Stromschluss mit einer grauen Schicht bedeckt, an der Kathode war Gasentwicklung bemerkbar.

Nach zwei Stunden wurde der Strom geöffnet; an der Anode blieb eine Polarisation von 0,14 V. durch 30 Minuten bestehen; die Abnahme der H-Polarisation war folgende:

0 ^m	2 ^m	4 ^m	6 ^m	8 ^m	10 ^m	12 ^m	21 ^m	30 ^m
1,23	1,18	1,06	0,99	0,97	0,96	0,95	0,92	0,91.

3) e. K. = 3,3 V.

	0,5 ^m	2,5 ^m	4,5 ^m	6,5 ^m	8,5 ^m	10,5 ^m
Hg + O Hg =	0,25	0,27	0,28	0,30	0,38	0,40
	12 ^m	14 ^m	16 ^m	20 ^m	30 ^m	2 ^h
Hg + O Hg =	0,41	0,43	0,43	0,45	0,45	0,46

Hg | Hg + H unveränderlich = 1,45.

Das im Vergleiche zu 2) verzögerte Ansteigen der O-Polarisation, welche erst nach 30 Minuten denselben Werth erreicht, wie vorher nach 2,5 Minuten, dürfte durch den grösseren Widerstand der Oxydschicht — diesmal von grünlichgelber Farbe — bedingt worden sein.

Nach Unterbrechung des Stromes blieben an beiden Electroden durch 30 Minuten Polarisationswerthe von 0,10 V., beziehungsweise 1,36 V. bestehen; die Kathode verhielt sich gegen das amalgamirte Zink noch schwach electro-positiv.

4) e. K. = 4,4 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m	7,5 ^m
Hg + O Hg =	0,17	—	0,18	—	0,40	—	0,58	—
Hg Hg + H =	—	1,46	—	1,45	—	1,45	—	1,46
	8,5 ^m	9,5 ^m	10,5 ^m	12 ^m	14 ^m	16 ^m	18 ^m	20 ^m
Hg + O Hg =	0,68	—	0,75	—	0,80	—	0,81	—
Hg Hg + H =	—	1,45	—	1,46	—	1,46	—	1,46
Hg + O Hg =	0,82	—	0,81	—	0,82	0,87	0,90	—
Hg Hg + H =	—	1,46	—	1,46	—	1,46	1,45.	—

5) e. K. = 5,5 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m	7,5 ^m	8,5 ^m	9,5 ^m
Hg + O Hg =	0,14	—	0,52	—	0,89	—	0,96	—	0,95	—
Hg Hg + H =	—	1,43	—	1,44	—	1,45	—	1,44	—	1,44
	10,5 ^m	12 ^m	14 ^m	16 ^m	18 ^m	22 ^m	24 ^m	26 ^m	30 ^m	2 ^h
Hg + O Hg =	0,94	—	0,89	0,87	0,77	0,73	—	0,72	0,73	0,61
Hg Hg + H =	—	1,44	—	—	—	—	1,44	—	—	1,43

Aus den Versuchsreihen 4) und 5) geht hervor, dass sich die Verhältnisse an der Anode sehr verwickelt gestalten. Die wirksame Oberfläche wird wahrscheinlich zum Theil aus Oxyd, zum Theil aus Sulfat gebildet sein und daher beständigen electromotorischen Veränderungen unterliegen.

Die H-Polarisation hingegen zeigt von 2,2 V. e. K. an keinerlei Veränderung; ihr hoher Werth von 1,45 V. ist an keinem der anderen untersuchten Metalle auch nur annähernd zu erreichen.

Wird eine mit Oxyd bedeckte Electrode zur Kathode gemacht, so entstehen zunächst an der Oberfläche Sprünge, durch welche das metallische Quecksilber sichtbar wird; dann werden die einzelnen Stückchen der Oxydschicht in wirbelartiger Bewegung fortgeschafft, und schliesslich geräth das Quecksilber in lebhafte stehende Schwingungen. Dieselben werden offenbar von der mit der Schwingungszahl der Stimmgabel wechselnden Capillarität der Oberfläche hervorgerufen werden.

4. Die Polarisation des Goldes.

Die Electroden bestanden aus Blechen von 2,8 cm Länge, 2,1 cm Breite und 0,04 mm Dicke und waren durch Drähte von gleichem Materiale mit der Leitung verbunden.

Die Anfangspotentialdifferenzen zu Zink waren von der Dauer der Berührung der Bleche mit der Schwefelsäure, welche, wie ich hier nochmals hervorheben will, vor jeder Versuchsreihe ausgekocht und dann rasch auf die Zimmertemperatur abgekühlt wurde, abhängig. Es ergaben sich für die beiden Electroden folgende Werthe:

unmittelbar nach Aufstellung des Voltameters	1,33 V.	1,35 V.
„ 10 ^m	1,35 „	1,35 „
„ 3 ^h	1,45 „	1,43 „
„ 3 ^h 20 ^m	1,45 „	1,44 „

Der Werth von 1,44 Volt konnte als Grundlage für die Berechnung der Einzelpolarisationen (Au + O) Au und Au(Au + H) dienen, weil er sich, falls die Bleche früher sorgfältig gereinigt waren (Ausglühen in der Alkoholflamme, Poliren), regelmässig herstellte, sobald nur das Voltameter ein bis zwei Stunden sich selbst überlassen blieb.

Fromme hat in seinen jüngst veröffentlichten ausführlichen Untersuchungen¹⁾ den Verlauf der Polarisation an Platin, Gold und Palladium unter den verschiedenartigsten Modificationen studirt; ich werde mich deshalb meist begnügen, im Folgenden nur jene Werthe anzuführen, welche bei geschlossenem Strome erhalten wurden.

1) e. K. = 1,08 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m	8,5 ^m	9,5 ^m
Au + O Au =	0,47	—	0,62	—	0,66	—	0,67	0,68	—
Au Au + H =	—	0,37	—	0,39	—	0,38	—	—	0,36
	11,5 ^m	13,5 ^m	15,5 ^m	17,5 ^m	20 ^m	22 ^m	24 ^m	26 ^m	28 ^m
Au + O Au =	0,70	—	0,70	—	0,71	0,72	—	0,73	—
Au Au + H =	—	0,35	—	0,34	—	—	0,32	—	0,31
	30 ^m	50 ^m	52 ^m	70 ^m	72 ^m	80 ^m	82 ^m		
Au + O Au =	0,74	0,76	—	0,76	—	0,78	—		
Au Au + H =	—	—	0,29	—	0,30	—	0,29.		

Die Gesamtpolarisation steht nur unbedeutend hinter e. K. zurück. Die O-Polarisation, von vornherein der H-Polarisation überlegen, ist in stetiger Zunahme, die H-Polarisation in entsprechender Abnahme begriffen. Zum gleichen

1) C. Fromme, Wied. Ann. 29. p. 497. 1886; 30. p. 77. 1887.

Ergebnisse ist Fromme¹⁾ mittelst des trogförmigen Voltameters gelangt.

2) e. K. = 2,22 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m	7,5 ^m
Au + O Au =	1,19	—	1,22	—	1,22	—	1,23	—
Au Au + H =	—	0,82	—	0,83	—	0,82	—	0,82
	8,5 ^m	9,5 ^m	10,5 ^m	22 ^m	23 ^m	38 ^m	40 ^m	
Au + O Au =	1,23	—	1,23	—	1,24	—	1,25	
Au Au + H =	—	0,82	—	0,82	—	0,82	—	

Die Gesamtpolarisation beträgt mithin 2,04 bis 2,07 V. und zeichnet sich, sowie jede Einzelpolarisation, durch grosse Constanz aus. Bereits unmittelbar nach Stromschluss fand an beiden Electroden Gasabscheidung statt.

3) e. K. = 3,30 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	16 ^m	17 ^m	35 ^m
Au + O Au =	1,18	—	1,20	—	1,22	—	1,22	—
Au Au + H =	—	0,74	—	0,76	—	0,81	—	0,83
	37 ^m	49 ^m	50 ^m	52 ^m	54 ^m	2 ^h 55 ^m	2 ^h 57 ^m	
Au + O Au =	1,23	—	1,24	—	1,24	1,22	—	
Au Au + H =	—	0,84	—	0,84	—	—	0,95.	

Die Gesamtpolarisation erreicht ihren grössten Werth (2,17 V.) noch ungefähr drei Stunden. Die Anode hatte sich allmählich mit einer intensiv purpurrothen Schicht überzogen, welche beim Erhitzen zuerst gelb, dann schwarzbraun wurde; aller Wahrscheinlichkeit nach besteht diese Schicht aus Goldoxydhydrat Au(OH)₃. Aus der Identität mit den Werthen für die O-Polarisation in 2) kann geschlossen werden, dass eine Tendenz zur Bildung dieser Verbindung auch dort schon bestanden habe.²⁾

4) e. K. = 5,5 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	4 ^m	5 ^m	6 ^m	7 ^m	8 ^m
Au + O Au =	1,12	—	1,12	—	1,12	—	1,12	—
Au Au + H =	—	0,79	—	0,80	—	0,81	—	0,82
	9 ^m	10 ^m	11 ^m	12 ^m	25 ^m	26 ^m	57 ^m	58 ^m
Au + O Au =	1,14	—	1,14	—	1,16	—	1,16	—
Au Au + H =	—	0,83	—	0,84	—	0,84	—	0,84

1) C. Fromme, Wied. Ann. 30. p. 78. 1887.

2) Fromme, l. c. p. 524.

Die Gesamtpolarisation beträgt 2,00 V., steht also hinter jener in 3) zurück.

5. Die Polarisation des Palladiums.

Als Electroden dienten Platten von 3,0 cm Länge, 2,7 cm Breite und 0,4 mm Dicke.

Die Anfangspotentialdifferenzen zwischen Pd und Zn sind gleichfalls von der Dauer der Berührung der Platten mit dem Electrolyten abhängig.

Die beiden aus einem Stücke geschnittenen und zu electrolytischen Zwecken noch nicht verwendeten Electroden zeigten folgende Werthe:

unmittelbar . . .	1,33 V.	1,32 V.	nach 30 ^m . . .	1,42 V.	1,40 V.
nach 10 ^m . . .	1,34 "	1,37 "	" 40 ^m . . .	1,43 "	1,42 "
" 20 ^m . . .	1,40 "	1,38 "	" 60 ^m . . .	1,44 "	1,43 "

Sämmtliche Versuche mussten an einem und demselben Plattenpaare vorgenommen werden. Dabei wurde die Vorsicht gebraucht, dass die eine Electrode nur als Anode in Verwendung stand; an der anderen Electrode wurde nach jeder Versuchsreihe durch viele Stunden O abgeschieden. Dieses Mittel erwies sich aber, wenn die Platte reichlich mit H versehen worden war, als unzureichend. Als Beleg hierfür möge Folgendes dienen: Die Kathode hatte durch einen Strom, welcher von 4 Daniells geliefert wurde und wenig über eine Stunde geschlossen blieb, einen Potentialwerth von 0,66 V. gegen Zn erhalten. Nun entwickelte derselbe Strom durch fünf Stunden O an der Platte; trotzdem zeigte dieselbe nur 0,77 V. am Electrometer.

Aus diesem Grunde versuchte ich es mit Ausglühen der Platte in der Gebläseflamme; dadurch aber wurde die entgegengesetzte Wirkung erzielt. Die Electrode verhielt sich viel stärker electro-negativ, als sie ursprünglich gewesen; es ergaben sich Werthe, welche zwischen 1,5 und 1,6 V. lagen.

Ich habe den Werth von 1,43 V. als Basis für die Berechnung der Polarisationen (Pd + O | Pd und Pd | Pd + H) gewählt.

Die Gesamtpolarisation wird sich mit Sicherheit an-

geben lassen, da stets dafür Sorge getragen wurde, dass die beiden Platten zu Beginn jeder Versuchsreihe gleichwerthig waren. Anders verhält es sich jedoch mit den Einzelpolarisationen, welche die Superposition der Anfangsdifferenzen bilden.

1) e. K. = 1,10 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m	7,5 ^m	8,5 ^m	9,5 ^m
Pd + O Pd =	0,58	—	0,67	—	0,74	—	0,76	—	0,77	—
Pd Pd + H =	—	0,47	—	0,39	—	0,35	—	0,34	—	0,34
	10,5 ^m	11,5 ^m	12,5 ^m	14 ^m	16 ^m	28 ^m	30 ^m	3 ^h	3 ^h	15 ^m
Pd + O Pd =	0,77	—	0,77	—	0,77	—	0,77	0,78	0,78	—
Pd Pd + H =	—	0,33	—	0,33	—	0,33	—	0,32	0,32	—

Die O-Polarisation nimmt anfänglich zu, die H-Polarisation um denselben Werth ab; die Summe beider kommt der polarisirenden Kraft genau gleich.

Insofern befindet sich der Versuch in Uebereinstimmung mit der von Fromme¹⁾ gemachten Beobachtung. Auf eine Uebereinstimmung der Verhältnisszahl beider Polarisationen kann nach dem oben Gesagten kein besonderes Gewicht gelegt werden, da Fromme als Vergleichselektrode ebenfalls Pd in verdünnter Schwefelsäure gewählt hat.

2) e. K. = 2,30 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m	7,5 ^m	8,5 ^m
Pd + O Pd =	0,98	—	1,04	—	1,06	—	1,08	—	1,08
Pd Pd + H =	—	0,70	—	0,70	—	0,70	—	0,70	—
	10,5 ^m	20 ^m	22 ^m	24 ^m	26 ^m	3 ^h 35 ^m	3 ^h 37 ^m	3 ^h 45 ^m	3 ^h 47 ^m
Pd + O Pd =	—	1,09	—	1,09	—	—	1,10	—	1,10
Pd Pd + H =	0,70	—	0,70	—	0,70	0,78	—	0,78	—

Die Gesamtpolarisation ist in langsamem Ansteigen begriffen; sie beträgt nach 2,5 Minuten 1,74, nach 10 Minuten 1,78 und nach mehreren Stunden 1,88 V.

An der Anode wurde gleich nach Stromschluss Gas entwickelt, von der Kathode sämmtliches absorbiert. Nach dreistündiger Electrolyse hatte sich die letztere — trotz ihrer bedeutenden Dicke — bedeutend gekrümmt.

Die H-Polarisation betrug 1 Minute nach Oeffnen des Stromes 0,70 V. und nach 18 Stunden 0,68 V.

1) C. Fromme, l. c. p. 320.

Die O-Polarisation nahm folgenden Verlauf:

0 ^m	2 ^m	4 ^m	6 ^m	19 ^m	66 ^m	84 ^m	18 ^m
0,91	0,82	0,80	0,80	0,79	0,78	0,77	0,05.

3) e. K. = 3,3 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	8,5 ^m	9,5 ^m	10,5 ^m	11,5 ^m	14 ^m
Pd + O Pd =	1,03	—	1,06	—	1,06	—	1,06	—	1,07	—
Pd Pd + H =	—	0,73	—	0,74	—	0,75*	—	0,74	—	0,75
	16 ^m	20 ^m	22 ^m	28 ^m	30 ^m	45 ^m	47 ^m	80 ^m	82 ^m	
Pd + O Pd =	1,07	—	1,06	1,06	—	1,05	—	1,01	—	
Pd Pd + H =	—	0,76	—	—	0,76	—	0,77	—	0,79.	

* Beginn der Gasabgabe.

4) e. K. = 5,5 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	14 ^m
Pd + O Pd =	1,02	—	1,02	—	1,02	—	1,03
Pd Pd + O =	—	0,74	—	0,75	—	0,76	—
	16 ^m	18 ^m	20 ^m	70 ^m	72 ^m		
Pd + O Pd =	—	1,04	—	1,04	—		
Pd Pd + H =	0,77	—	0,78	—	0,78.		

Die Reihen 3) und 4) können als gleichwerthig angesehen werden. Die Gesammtpolarisation beträgt 1,76 V. nach kurz, 1,80—1,82 nach längere Zeit vorher erfolgter Schliessung der Kette. Dieselbe hat ihren Maximalwerth bereits bei e. K. = 2,3 V. erreicht. Die Anode wird durch Bildung von Palladiumschwarz chemisch verändert.

6. Die Polarisation des Platins.

Verwendet wurden Plattenelectroden von 2,5 cm Länge, 1,8 cm Breite, 0,04 mm Dicke. Die Anfangspotentialdifferenzen zu Zn schwankten im Intervalle von 1,53 bis 1,58 V. und wurden nur wenig von der Säure beeinflusst. Aus diesem Grunde konnten zur Bestimmung der Polarisationen (Pt + O | Pt und Pt | Pt + H) die jeweiligen Anfangsdifferenzen verwendet werden.

1) e. K. = 1,12 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	6 ^m	8 ^m	10 ^m	11 ^m
Pt + O Pt =	0,42	—	0,47	—	0,50	—	0,56	—	0,51
Pt Pt + H =	—	0,68	—	0,62	—	0,58	—	0,53	—
	12 ^m	14 ^m	16 ^m	18 ^m	20 ^m	22 ^m	24 ^m	26 ^m	28 ^m
Pt + O Pt =	—	0,62	—	0,63	—	0,62	—	0,63	—
Pt Pt + H =	0,51	—	0,45	—	0,47	—	0,49	—	0,48
	30 ^m	54 ^m	56 ^m	60 ^m	62 ^m	90 ^m	92 ^m		
Pt + O Pt =	0,63	0,65	—	0,65	—	0,65	—		
Pt Pt + H =	—	—	0,46	—	0,46	—	0,47.		

Die Gesamtpolarisation ist wieder identisch mit e. K. Die Methode zeigt sich mithin in diesen Fällen der von Fuchs angegebenen als vollkommen ebenbürtig.

Die O-Polarisation ist — von einem Rückgange bei 11 Minuten abgesehen — ähnlich wie bei Au in stetiger Zunahme, die H-Polarisation in Abnahme begriffen. Das Verhältniss beider Polarisationen ändert sich conform dem von Fromme¹⁾ am luftleeren Voltameter beobachteten.

2) e. K. = 2,2 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	5 ^m	6,5 ^m	7,5 ^m	8,5 ^m	9,5 ^m
Pt + O Pt =	0,97	—	0,99	—	1,00	—	1,00	—	1,00
Pt Pt + H =	—	0,89	—	0,88	—	0,88	—	0,88	—
	11,5 ^m	14 ^m	16 ^m	18 ^m	20 ^m	47 ^m	49 ^m	3 ^h 20 ^m	3 ^h 22 ^m
Pt + O Pt =	—	1,00	—	1,02	—	1,01	—	0,97	—
Pt Pt + H =	0,89	—	0,89	—	0,89	—	0,90	—	0,90.

3) e. K. = 3,3 V.

	1,5 ^m	3 ^m	5 ^m	7 ^m	9 ^m	11 ^m	13 ^m
Pt + O Pt =	0,99	—	1,01	—	1,03	—	1,03
Pt Pt + H =	—	0,89	—	0,90	—	0,89	—
	15 ^m	17 ^m	42 ^m	44 ^m	60 ^m	62 ^m	
Pt + O Pt =	—	1,03	1,03	—	1,03	—	
Pt Pt + H =	0,90	—	—	0,90	—	0,90.	

4) e. K. = 4,4 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m
Pt + O Pt =	0,97	—	0,97	—	1,00	—	1,00
Pt Pt + H =	—	0,91	—	0,91	—	0,91	—
	14 ^m	16 ^m	18 ^m	20 ^m	40 ^m	42 ^m	
Pt + O Pt =	—	1,00	—	1,00	1,00	—	
Pt Pt + H =	0,90	—	0,89	—	—	0,90.	

Die Reihen 2) bis 4) sind fast vollkommen gleichwerthig. Das Maximum der Polarisation beträgt 1,9 V. und wird von einem Strome mit e. K. = 2,2 V. erreicht.

5) e. K. = 7,7 V.

	0,5 ^m	1,5 ^m	2,5 ^m	3,5 ^m	4,5 ^m	5,5 ^m	6,5 ^m
Pt + O Pt =	0,94	—	0,96	—	0,96	—	0,97
Pt Pt + H =	—	0,90	—	0,90	—	0,91	—
	12 ^m	14 ^m	16 ^m	18 ^m	20 ^m		
Pt + O Pt =	—	0,97	—	0,95	—		
Pt Pt + H =	0,92	—	0,92	—	0,93.		

1) C. Fromme, Wied. Ann. 29. p. 503. Tab. 1. 1886.

Diese Reihe wurde noch angefügt, weil sie beweist, dass bei einer Stromintensität, welche über die für das Maximum der Polarisation erforderliche hinausgeht, wieder eine Abnahme der O-Polarisation eintritt, welche zwar nicht bedeutend, sich der Beobachtung doch nicht entziehen kann.

Das Gleiche gilt für Pd und in noch auffallenderer Form für Au.

Da die O-Polarisation gleich nach Stromschluss mit geringeren Werthen einsetzt, so kann die Ursache wohl nicht in einer Diffusion des reichlicher entwickelten H zur Anode liegen; es könnte vielmehr angenommen werden, dass der lebhafter ausgeschiedene O die Anode weniger gleichmässig bedeckt als der sparsam entwickelte.

Die H-Polarisation hingegen kann bei Pt als unveränderlich angesehen werden; bei Pd und besonders bei Au ist die Dauer der Entwicklung der massgebendste Factor.

Phys. Inst. der Univ. Graz.

**V. Ueber das thermische und galvanische
Verhalten einiger Wismuth-Zinn-Legirungen im
magnetischen Felde;
von Albert von Ettingshausen und
Walther Nernst.**

(Aus den Sitzungsber. der kais. Acad. in Wien von den Herren Verfassern
mitgetheilt.)

(Hierzu Taf. V Fig. 4—5.)

In einer vor etwa einem Jahre veröffentlichten Abhandlung „über das Hall'sche Phänomen“¹⁾ haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass dasselbe mit der thermoelectrischen Stellung der Substanzen in einer nahen Beziehung stehen dürfte. Zu dieser Annahme berechnete unter anderem

¹⁾ v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. 94. p. 560. 1886; Beibl. 11. p. 352. 1887.

die Thatsache, dass Tellur und Wismuth, welche die extremsten Lagen in der thermoelectrischen Reihe einnehmen, unter den bisher untersuchten Stoffen das Phänomen auffallend kräftig zeigen.

Durch die Untersuchungen Rollmann's¹⁾ ist bekannt, dass Zusätze von Zinn zu Wismuth dessen thermoelectrische Stellung sehr bedeutend verändern, sodass eine Legirung, welche etwa 6 Proc. Zinn enthält, sich gegen Antimon thermoelectrisch positiv verhält. Andererseits schien es von Interesse, die thermomagnetischen Effecte, welche wir zuerst in einigen Metallen beobachtet haben²⁾, auch bei den Bi-Sn-Legirungen zu studiren; ebenso sollten die Temperaturdifferenzen, welche an den Rändern der von einem galvanischen Strome durchflossenen Platte infolge magnetischer Kräfte auftreten³⁾, genauer verfolgt werden, um einen Zusammenhang zwischen den beiden Phänomenen, eventuell einen solchen mit dem Hall'schen Drehungsvermögen oder mit der scheinbaren Widerstandszunahme, welche Wismuth und seine Legirungen im Magnetfelde zeigen, aufzusuchen.

Es wurden daher sowohl in reinem Wismuth, als auch in vier Legirungen von Wismuth und Zinn die genannten Erscheinungen gemessen, während die Platten senkrecht zu den Kraftlinien im Magnetfelde standen. Wenn nun auch die numerischen Resultate mancher unserer Beobachtungen nicht Anspruch auf grössere Genauigkeit erheben können, so scheinen doch die allgemeinen Ergebnisse von genügendem Interesse zu sein, um schon jetzt von denselben Mittheilung zu machen.

Zur Herstellung des homogenen magnetischen Feldes, in welches die Platten gebracht wurden, diente ein neuer aus der physikalischen Werkstätte von Hartmann und Braun bezogener grosser Electromagnet. Die Polflächen

1) Rollmann, Pogg. Ann. 83. p. 77. 1851; 84. p. 275. 1851; 89. p. 90. 1853.

2) v. Ettingshausen u. Nernst, Wied. Ann. 29. p. 343. 1886; Nernst, ib. 31. p. 760. 1887.

3) v. Ettingshausen, Wied. Ann. 31. p. 737. 1887.

desselben sind Kreise von $6\frac{1}{2}$ cm Durchmesser; der Draht der Magnetisierungsrollen ist mit Asbest isolirt und überdies mit einer getheerten Wollumspinnung bedeckt. Der Widerstand der beiden hintereinander geschalteten Rollen beträgt 1 Ohm. Als Stromquelle verwendeten wir anfangs Bunsen'sche Elemente, später Accumulatoren (System Farbaky-Schenek); letztere liefern durch längere Zeit derart constante Ströme, dass es möglich war, durch Einschalten von Ballastwiderstand neben die Electromagnetspulen bei jeder Versuchsreihe sehr nahe wieder die gleichen Feldstärken herzustellen. Die Intensität des magnetischen Feldes wurde in bekannter Weise durch Herausbewegen eines kleinen Inductors aus dem Felde und Vergleichung der dadurch inducirten electromotorischen Kraft mit jener, welche ein Erdinductor gibt, nach absolutem Maasse ermittelt. Bei kleiner Distanz d der Polflächen (etwa 0,1 cm) und einem magnetisirenden Strome von etwa 8—9 Amp. ist das Feld an allen Stellen sehr nahe gleich stark; bei einer Distanz $d = 0,4$ cm ist es an den Rändern um etwa 1 Proc. stärker als in der Mitte zwischen den Flächen. Bei obiger Stromintensität war für $d = 1$ bis 2 cm die Feldstärke M nahe verkehrt proportional der Distanz; bei sehr kleinem d (0,03 cm) stieg dagegen M nur wenig an, wenn der magnetisirende Strom zwischen 9 und 13 Amp. variirte.

In der Tab. I sind ausser den Dimensionen (Länge λ , Breite β , Dicke δ) der verwendeten Platten die electricischen Leitungsfähigkeiten κ (in absolutem Maasse) und die Temperaturcoefficienten α des Widerstandes angegeben; die Platte aus reinem Wismuth¹⁾ ist mit *Bi*, die Legirungen sind mit *LI* bis *LIV* bezeichnet. Das zu den Legirungen verwendete Zinn war käufliches, welches aber nur sehr wenig fremde Beimengungen enthielt.

1) Das von Hrn. Hüttenmeister F. Bischoff in grösster Reinheit hergestellte Metall wurde neuerlich durch gütige Vermittelung des Hrn. Oberbergrathes Dr. Cl. Winkler erhalten.

Tabelle I.

	Wismuth	Zinn	λ	β	δ	κ (cs)	α
	Gewichtstheile						
<i>Bi</i>	100	—	cm 4,8	cm 2,2	cm 0,093	$4,80 \cdot 10^{-6}$	—0,0012
<i>LI</i>	99,05	0,95	5,5	2,2	0,088	2,46	+0,0016
<i>LII</i>	98,54	1,46	5,0	2,2	0,115	2,71	+0,0018
<i>LIII</i>	98,86	6,14	5,3	1,7	0,110	3,46	+0,0024
<i>LIV</i>	86,9	13,1	5,3	2,2	0,080	5,62	+0,0025

Es steigt also bei zunehmender Temperatur (zwischen 0 und 30°) der Widerstand bei sämtlichen Legierungen; bei reinem Wismuth nimmt dagegen der Widerstand mit steigender Temperatur ab. Mit zunehmendem Zinngehalt wächst auch der Temperaturcoefficient α . Die Leitungsfähigkeit nimmt bei Zusatz von wenig Zinn sehr stark ab, um dann wieder zu wachsen.¹⁾

Für die Platten wurden zuerst in gewöhnlicher Weise die Hall'schen Drehungsvermögen R für verschiedene Intensitäten des Magnetfeldes M ermittelt; desgleichen bestimmte man die im Magnetfelde auftretende Veränderung²⁾ des electrischen Leitungswiderstandes $\Delta r/r$. Die kurzen Seiten der rechteckigen Platten waren bei diesen Versuchen an Kupferdrähte in ihrer ganzen Ausdehnung angelöthet; jede Platte besass zwei „Hallelectroden“ in den Mitten der Langseiten und ausserdem zwei „Widerstandselectroden“ auf der Längsmittellinie.

Um Temperaturveränderungen nach Thunlichkeit auszuschiessen, wurden die Platten in einen mit Wasser gefüllten Trog mit Glimmerwänden eingesenkt, der zwischen den Magnetpolen stand. Es fand sich:

1) Man sehe die Resultate von Hrn. Righi, Journ. de phys. (2) **3**, p. 355. 1884; Beibl. **8**, p. 858. 1884.

2) Die hierbei gebrauchte Methode war ähnlich jener, welche in der Abhandlung, Wien. Ber. **95**, p. 714. 1887, beschrieben ist.

Tabelle II.

	M (cgs)	R	M	$\frac{\Delta r}{r}$ in Proc.		M (cgs)	R	M	$\frac{\Delta r}{r}$ in Proc.
Bi ;	1650	-10,27	1600	2,58	Li ;	1920	-1,80	3870	2,18
	2520	9,50	3160	7,87		3560	1,19	8770	5,77
	3640	8,72	5880	19,7		6120	0,48	11500	7,45
	6080	7,14	8410	30,8		7630	0,18		
	8170	6,12	10470	40,2		9200	+0,047		
	9830	5,40	11200	43,6		11920	0,127		
	11100	4,95							
Li II;	2030	-0,68	3860	0,69	Li III;	3330	-0,047	3870	0,19
	3930	0,36	8670	2,27		6220	+0,015	8770	0,61
	5920	0,085	11400	3,18		8680	0,060	11500	0,87
	7280	+0,073				10070	0,078		
	8860	0,217				11350	0,092		
	11490	0,377							

	M (cgs)	R	M	$\frac{\Delta r}{r}$ in Proc.
Li IV;	200	+0,02	3860	0,09
	1900	0,022	8670	0,32
	3560	0,028	11400	0,46
	9200	0,039		
	11920	0,044		

Um die thermomagnetischen Wirkungen, sowie die galvanomagnetischen Temperaturänderungen zu beobachten, wurden dieselben Platten in folgender Weise hergerichtet. An die kurzen Seiten derselben sind Messingröhren mm (Fig. 4) von etwa 10 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser gelöthet, durch welche Wasser von bestimmter Temperatur fließen kann, sodass in der Platte P ein gewisses Wärmegefälle hergestellt wird. An jede Messingröhre ist ein Kupferdraht d gelöthet, um durch die Platte auch einen galvanischen Strom leiten zu können. Die Röhren sind an einem passend ausgeschnittenen Holzrahmen H befestigt, an diesen ist ein Messingstab S geschraubt, sodass die Platten leicht zwischen die Flachpole des Electromagnets (in der Figur punktirt angedeutet) gebracht werden können.

An die Mitten der langen Rechtecksseiten sind die Löthstellen a_1 und a_2 von zwei Thermoelementen Neusilber-Kupfer

angelöthet; die anderen Löthstellen jedes Thermoelementes b_1 und b_2 befinden sich ausserhalb nebeneinander in einem Wasserbade. Verbindet man die Drähte Cu_1 und Cu_2 (s. Fig.) mit der Leitung zum Galvanometer, so beobachtet man, sobald die Platte von einem Wärmestrom durchflossen wird, einen galvanischen Strom, aus welchem die electromotorische Kraft der transversalen thermomagnetischen Wirkung sich ergibt. Zur Beobachtung des longitudinalen thermomagnetischen Effectes wird die Galvanometerleitung einfach an die Röhren mm angelegt; zugleich erhält man bei dieser Anordnung die thermoelektrische Potentialdifferenz der Legierung gegen Kupfer.

Zur Messung der galvanomagnetischen Temperaturänderungen wird ein galvanischer Strom J durch die Platte geleitet, während resp. Cu_1 und Cu_1' oder Cu_2 und Cu_2' zum Galvanometer führen. Die Galvanometerbeobachtung gibt dann die Temperaturerhöhung oder Erniedrigung an, welche durch das magnetische Feld an einem der Plattenränder hervorgerufen wird.

Wie man sieht, erhält man also hier nur die Temperaturänderung eines Plattenrandes gegen die Temperatur der Umgebung; wird aber das Feld commutirt, so gibt die Galvanometerbeobachtung die Temperaturdifferenz des oberen und unteren Randes, welche der Erregung des Feldes M entspricht. Bei der eben beschriebenen Einrichtung können Hall'sche Ströme in der Galvanometerleitung nicht auftreten.

Bei Beobachtung der transversalen thermomagnetischen Ströme und bei Messung der Hall'schen Wirkung wurde ebenfalls stets der den Electromagnet erregende Strom commutirt; dagegen konnte der longitudinale thermomagnetische Effect und die Widerstandsänderung natürlich nur bei abwechselnder Schliessung und Oeffnung des magnetisirenden Stromes gemessen werden.

Den im Folgenden angegebenen Zahlen liegt stets das absolute cm-g-sec-Maass, sowie der Centesimalgrad als Einheit der Temperaturdifferenz zu Grunde.

Die Tabelle III) enthält die direct beobachteten electromotorischen Kräfte q und l der transversalen und longitudi-

nalen thermomagnetischen Wirkung; t_1 und t_2 bedeuten die Temperaturen des bei den Versuchen durch die Röhren fließenden Wassers; ausserdem ersieht man aus den Werthen θ die thermoelectrische Potentialdifferenz der betreffenden Legirung gegen Kupfer für 1°C . Temperaturdifferenz der Löthstellen (bei mittlerer Temperatur).

Tabelle III.

Bi. $t_1 = 0,9^\circ$ $t_2 = 19,2^\circ$ $\theta = -6500$			L I. $t_1 = 0,8^\circ$ $t_2 = 21,0^\circ$ $\theta = +282$		
M (cgs)	q (cgs)	l (cgs)	M (cgs)	q (cgs)	l (cgs)
2810	5070	1310	2820	2970	7160
4720	8450	3340	4700	3940	14900
9480	16040	14300	9390	4610	31100
L II. $t_1 = 0,8$ $t_2 = 20,0$ $\theta = +1950$			L III. $t_1 = 0,8$ $t_2 = 19,8$ $\theta = +3910$		
2800	2310	3660	2830	324	799
4680	3200	8250	4710	475	1840
9400	3730	18000	9440	595	4720
L IV. $t_1 = 0,8$ $t_2 = 21,0$ $\theta = +3390$					
M (cgs)	q (cgs)	l (cgs)			
2800	128	242			
4700	188	576			
9380	235	1670			

Die Richtung der transversalen Kraft q war sowohl bei Bi, wie bei sämtlichen Legirungen normal, d. h. man gelangt von der Eintrittsstelle des Wärmestromes zur Eintrittsstelle des thermomagnetischen Stromes in die Platte durch eine Bewegung entgegengesetzt dem Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ströme. Der durch den longitudinalen thermomagnetischen Effect hervorgerufene galvanische Strom floss stets in der Richtung des Wärmestromes in der Platte.

Weiter gibt Tabelle IV die aus den electromotorischen Kräften der Thermoelemente folgenden Temperaturdifferenzen Δ der Plattenränder in Celsiusgraden, welche auftreten, wenn das magnetische Feld M erregt wird; auch ist die Intensität des die Platte durchfließenden Stromes J angegeben. Die aus den Messungen mit dem einen und anderen Thermoelement erhaltenen Resultate wichen mitunter beträchtlich (15 bis 20 Proc.) voneinander ab; indess kann dies wohl nicht auffallen, weil ja die Art und Weise, wie die Löthstellen a ,

und a_2 die Plattenränder berühren, auf die Messung der Temperaturdifferenz von wesentlichem Einfluss sein muss, was auch einige Versuche bestätigten. Es können aus diesem Grunde die absoluten Zahlenwerthe Δ mit erheblichen Fehlern behaftet sein, während die für ein und dieselbe Platte angeführten Werthe untereinander wohl vergleichbar sind. Die Platten waren bei diesen Versuchen allseitig dicht mit Watte umgeben.

Tabelle IV.

	M (cgs)	Δ Cels. °	J (cgs)		M (cgs)	Δ Cels. °	J (cgs)
<i>Bi.</i>	2800	0,962	0,556	<i>L I.</i>	2780	1,40	0,663
	4710	1,65	560		4670	1,93	655
	9360	3,24	561		9310	2,46	655
<i>L II.</i>	2830	0,536	0,613	<i>L III.</i>	2800	0,208	0,668
	4690	770	620		4670	326	669
	9390	961	622		9330	442	659
	M (cgs)	Δ Cels. °	J (cgs)				
<i>L IV.</i>	4700	0,050	0,688				
	9350	073	685				

Bei sämtlichen Platten trat das Phänomen in der gleichen Weise auf; man gelangt von der Eintrittsstelle des Stromes J in die Platte zu demjenigen Rand, dessen Temperatur erhöht wird, durch eine Bewegung im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ströme.

Es muss noch erwähnt werden, dass sowohl bei den Bestimmungen von R und $\Delta r/r$, wie auch bei den Messungen von Δ stets jeder Versuch wiederholt wurde, nachdem die Richtung des Plattenstromes commutirt worden war, und dass die angeführten Resultate die Mittel aus diesen beiden (meist etwas verschiedenen) Werthen sind.

Bei Betrachtung der in den Tabellen II—IV zusammengestellten Ergebnisse überraschen zunächst die für R gefundenen Zahlenwerthe. Legirung I zeigt in schwächeren Feldern ein sehr geringes Drehungsvermögen, verglichen mit jenem des reinen Wismuths; mit wachsender Scheidekraft sinkt R schnell, um bei der Feldintensität $M = 9000$ entgegengesetztes Vorzeichen anzunehmen: das positive Drehungs-

vermögen, welches für $M = 12000$ gefunden wurde, erreicht an Grösse fast jenes des Antimons ($+ 0,18$). Ein analoges Verhalten zeigen die Legirungen II und III, jedoch mit dem Unterschiede, dass bei II der Uebergang von negativen Werthen R in positive schon bei einer Feldstärke M etwa 6800, bei III noch etwas früher eintritt. Das positive Drehungsvermögen von II im Felde $M = 11500$ ist mehr als doppelt so gross, als jenes des Antimons. Legirung IV endlich zeigt selbst bei den schwächsten Feldintensitäten positive Werthe R ; letzteres ist jedoch relativ sehr gering und steigt bei starkem Felde auf etwa das Doppelte an.

Bei Legirungen von Kupfer und Zink, von denen ersteres ein negatives, letzteres positives Drehungsvermögen besitzt, hatte Hall¹⁾ gefunden, dass für dieselben der Werth von R stets näher jenem des Kupfers liegt, als nach der Zusammensetzung der Legirung zu erwarten wäre. Nach unseren Beobachtungen zeigen die Metalle Wismuth und Zinn, welche beide negative R besitzen, in der Legirung negatives oder positives Drehungsvermögen, je nach der Intensität des magnetischen Feldes, und bei höherem Zinngehalt überhaupt nur positives R .

Unwillkürlich drängt sich bei diesem völlig abnormen Verhalten der Legirungen die Vermuthung auf, dass hier ein anderes Phänomen hinzugekommen sei, welches bei steigendem Zinngehalt der Legirung in den Vordergrund tritt, und welches eine der Hall'schen entgegengesetzte, transversale electromotorische Kraft veranlasst.

Da die Platten bei den Versuchen (Tab. II) sich in einem Wassertroge befanden, so ist eine grössere Temperaturverschiedenheit der einzelnen Theile der Platte und daher das Vorhandensein eines gewöhnlichen Wärmestromes in derselben wohl ausgeschlossen. Es erscheint jedoch die Annahme nicht unwahrscheinlich, ja fast nothwendig, dass die oben erwähnte Anomalie die Folge einer thermomagnetischen Wirkung des Magnetfeldes auf einen „galvanomagnetischen Wärmestrom“ sei; dieser würde die Platte senkrecht zur

1) Hall, Phil. Mag. (5) 19. p. 419. 1885; Beibl. 9. p. 455, 1885.

Richtung des Primärstromes durchfließen, seine Entstehung aber nicht einer Temperaturverschiedenheit der einzelnen Plattentheile, sondern einer „thermomotorischen“ Wirkung des Magnetfeldes verdanken.¹⁾

Um die Vorstellungen zu fixiren, sei die im Magnetfelde befindliche Platte in der Richtung des Pfeiles J (Fig. 5) von einem galvanischen Strome durchflossen; die Richtung der Ampère'schen Ströme des Magnetfeldes sei durch den gefiederten Pfeil bezeichnet. Die Erfahrung lehrt dann, dass, wenn die Platte in der Luft steht, der obere Rand eine höhere, der untere eine niedrigere Temperatur als die Umgebung zeigen.

Wenn nun aber die Platte — wie bei obigen Versuchen — in einem die Wärme gut ableitenden Mittel sich befindet, so wird die durch den Magnetismus zum oberen Rand hingetriebene Wärme absorbiert, dagegen die vom unteren Rand fortbewegte ersetzt: es fließt also durch die Platte infolge der Wirkung des Magnets ein Wärmestrom in der Richtung des Pfeiles W . Unter der Annahme, dass auf diesen Wärmestrom, wie auf einen gewöhnlichen (durch Temperaturverschiedenheit verursachten) ein longitudinaler thermomagnetischer Effect ausgeübt werde, muss in einer die Punkte a_2 und a_1 der Ränder verbindenden Leitung ein galvanischer Strom auftreten, welcher — nach der früher angegebenen Regel — die Richtung des Pfeiles j hat: dieser Strom ist, wie man sieht, der Richtung des Hall'schen (Pfeil i) entgegengesetzt. Bei Commutirung von J sowohl, wie bei jener von M ändert auch der Wärmestrom W seine Richtung, und daher sind wieder j und i einander entgegengesetzt gerichtet. Die electromotorische Kraft, welche den Strom j veranlasst, wächst nun jedenfalls mit der Feldintensität in weit höherem

1) v. Ettingshausen, Wied. Ann. 33. p. 127. 1888. In einer kreisförmigen Platte, welche radial von einem galvanischen Strom durchflossen ist, wird durch galvanomagnetische Wirkung die Wärme in concentrischen Kreisen herumgetrieben, ohne dass dabei in der Platte die geringste Temperaturverschiedenheit auftritt; solche würde erst, wenn man die Platte etwa in der Richtung eines Radius aufschneidet, an den Rändern des Schnittes erscheinen.

Maasse, als die electromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung, weil diese ungefähr der ersten, jene dagegen eher der dritten Potenz der Feldstärke entsprechend zunimmt.¹⁾

Im reinen Wismuth scheinen diese Wirkungen im Verhältniss zur Hall'schen nur gering zu sein; möglicherweise erklärt sich aber dadurch die Abnahme des R bei höheren Feldstärken. Diese Abnahme des R hat bekanntlich zur Folge, dass die electromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung, gemessen durch $R.M$, bei höheren Scheidekräften geringer werden kann²⁾; bei dem diesmal untersuchten reinen Wismuth war dagegen das Geringerwerden der Wirkung, selbst bei der grössten angewandten Feldstärke ($M = 14500$), nicht zu constatiren.

Uebrigens bewährte sich, wie wir uns durch Versuche mit Legirung II überzeugten, der sogenannte Vertauschungssatz³⁾ der Primär- und Hall-Electroden (Gleichbleiben der Wirkung) auch bei diesen das Phänomen bei hohen Feldstärken anomal zeigenden Platten. Ebenso schien zwischen der Intensität des Hall'schen Stromes und jener des Primärstromes stets Proportionalität stattzufinden.

Die eingangs erwähnte Vermuthung einer Beziehung zwischen dem Hall'schen Drehvermögen und dem thermoelectrischen Verhalten (vgl. θ , Tabelle III) wird durch die Versuchsergebnisse zwar nicht in der erwarteten Weise bestätigt, indess erscheint es immerhin bemerkenswerth, dass geringe Beimengungen von Zinn zu Wismuth, welche die thermoelectrische Stellung dieses Metalls in so ausserordentlichem Maasse verändern, auch das Drehvermögen sehr stark beeinflussen. Zusatz von grösserer Menge Zinn verleiht in der That der Legirung ein positives Drehungsvermögen. Auf eine nähere Discussion dieses Punktes kann erst eingegangen werden, wenn die Frage nach dem Ursprung der thermoelectrischen Kräfte ihrer Lösung näher gebracht sein wird.

Zwischen der Grösse der transversalen, thermomagne-

1) Für reines Wismuth ist A dem M (bei gleichem J) ziemlich genau proportional; dies gilt nicht mehr für die Legirungen.

2) Wien, Ber. 94. p. 592. 1886.

3) l. c. p. 568.

tischen, electromotorischen Kraft und der bei derselben Feldstärke auftretenden galvanomagnetischen Temperaturdifferenz der Plattenränder scheint eine nähere Beziehung vorhanden zu sein (s. Tab. III und IV).

Zur Vergleichung dieser beiden Phänomene soll die transversale electromotorische Kraft auf die Einheit der die Platte per Secunde durchfliessenden Wärmemenge bezogen werden, d. h. es soll, wenn:

$$W = k_i \frac{t_2 - t_1}{\lambda} \beta \delta$$

die Intensität des Wärmestromes ist (k_i = Wärmeleitungsvermögen der Platte), der Quotient:

$$q_1 = \frac{q}{W}$$

berechnet werden; desgleichen werde die galvanomagnetische Temperaturdifferenz der Plattenränder auf die Einheit des die Platte durchfliessenden galvanischen Stromes bezogen, also:

$$A_1 = \frac{A}{J}$$

gebildet. Der Quotient der auf dieselbe Stärke des magnetischen Feldes M bezogenen Grössen q_1 und A_1 :

$$\frac{q_1}{A_1} = \frac{\lambda}{k_i \beta \delta} \frac{q J}{(t_2 - t_1) A}$$

gibt also das Verhältniss der transversalen thermomagnetischen und galvanomagnetischen Wirkung, welche resp. der per Secunde die Platte durchströmenden Wärmemenge (1 g Cal.) und Electricitätsmenge 1 (cmg) entspricht. Wir haben nun noch die Annahme gemacht, dass das Wärmeleitungsvermögen k_i der electricischen Leitungsfähigkeit \propto proportional sei, weil Versuche, die erstere Grösse für die einzelnen Platten direct zu bestimmen, keine hinreichend sicheren Resultate ergeben haben.

Es wurde nämlich für jede Platte mittelst dreier an dieselbe äquidistant angelötheter Thermolemente nach der bekannten Methode von Despretz das Verhältniss k_a/k_i der Wärmeabgabsconstante zur Wärmeleitungsfähigkeit bestimmt; hierbei befand sich die Platte unter denselben Bedingungen wie bei den früheren Beobachtungen, also dicht

mit Watte umgeben, zwischen den Magneten. Das Thermoelement, welches zur Bestimmung der Umgebungstemperatur diente, war in ein kleines, in den Eisenkern des Electromagnets gebohrtes Loch eingeführt. Für die (gleichfalls mit Watte umgebene) Platte wurde dann k_a ermittelt, indem man durch dieselbe einen galvanischen Strom von der absoluten Intensität J leitete und den Temperaturüberschuss τ der Platte über jene der Umgebung beobachtete; ist w der absolute Widerstand der Platte, so hat man:

$$k_a = \frac{2.4 J^2 w}{2(\beta + \delta) \lambda \tau} \cdot 10^{-8}.$$

Um zu vermeiden dass die Platte hierbei durch Leitung an die Messingröhren Wärme abgebe oder von diesen empfangt, wurde durch die letzteren ein Strom warmen Wassers geleitet, und J derart regulirt, dass ein Thermoelement, dessen eine Löthstelle an die Platte angeschmolzen war, dessen andere in das Wasser der Röhren tauchte, keine Temperaturdifferenz zeigte. Sobald dies erreicht war, wurde der Temperaturunterschied τ zwischen Platte und Umgebung bestimmt. Die für k_a erhaltenen Werthe sind für:

	<i>Bi</i>	<i>LI</i>	<i>LII</i>	<i>LIII</i>	<i>LIV</i>
$k_a =$	0,00051	0,00041	0,00039	0,00041	0,00040,

welche Werthe sämmtlich grösser sind als die von H. Weber¹⁾ für Neusilber (0,00030) und Eisen (0,00027) in Luft erhaltenen.²⁾

Bei Ermittlung des Verhältnisses k_a/k_i schienen nur die Versuche mit der reinen Wismuthplatte und den Legirungen I und III einigermassen sichere Werthe zu liefern; für die

1) H. Weber, Pogg. Ann. 146. p. 282. 1873.

2) Es bestätigte sich, was bereits Wied. Ann. 31. p. 759. 1887 erwähnt wurde, dass k_a für die frei in der Luft stehende Platte sehr bedeutend kleiner ist, als für die zwischen die nahe gebrachten Polflächen gestellte und mit Watte allseitig umgebene. Dass bei früheren Versuchen (l. c.) die Abgasconstante k_a viel grösser gefunden wurde, dürfte sich aus dem Umstande erklären, dass damals als Umgebungstemperatur jene der die Platte einhüllenden Watte genommen wurde; dadurch erschienen die Temperaturüberschüsse τ zu klein.

Legirungen II und IV waren die Ergebnisse sehr schwankende. Es folgte für:

	Bi	LI	LIII
$k_i =$	0,017	0,008	0,012
$c = k_i/\alpha =$	3500	3200	3500.

Hiernach würde das für die reinen Metalle von verschiedenen Forschern aufgestellte Gesetz¹⁾ auch für die beiden Legirungen (genähert) gelten, wie auch schon G. Wiedemann für einige Bi-Sn-Legirungen gefunden hat.²⁾ Die oben angegebene Wärmeleitungsfähigkeit für reines Wismuth ist in guter Uebereinstimmung mit der von L. Lorenz³⁾ gefundenen; dagegen differirt unser Werth der electrischen Leitungsfähigkeit bedeutend von dem seinigen.⁴⁾ Nimmt man daher vorläufig für alle Legirungen $c = 3500$ an, so erhält man die in Tabelle V angeführten Quotienten q_1/A_1 .

Würde im Magnetfelde die thermische Leitungsfähigkeit eine analoge Veränderung erfahren, wie dies für die electrische beobachtet wird, so würden die Werthe q_1/A_1 in entsprechender Weise grösser werden; doch scheint die Aenderung des thermischen Leistungsvermögens, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nur gering zu sein.⁵⁾

Tabelle V.

Bi.	M	2800	4710	9420	LI.	M	2800	4690	9350
	q_1/A_1	223.10 ³	219.10 ³	212.10 ³		q_1/A_1	223.10 ³	212.10 ³	195.10 ³
LII.	M	2820	4690	9400	LIII.	M	2820	4690	9380
	q_1/A_1	287.10 ³	279.10 ³	262.10 ³		q_1/A_1	128.10 ³	120.10 ³	109.10 ³
	LIV.	M	4700	9370					
		q_1/A_1	196.10 ³	166.10 ³					

Die Quotienten q_1/A_1 für je eine Platte bei verschiedenen Intensitäten des magnetischen Feldes haben in der That nahe gleiche Werthe, woraus zu schliessen ist, dass die beiden

1) Wiedemann, Electricität. 1. p. 533.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 108. p. 393. 1859.

3) L. Lorenz, Wied. Ann. 13. p. 422 u. 598. 1881.

4) v. Ettingshausen, Wien. Ber. 95. p. 724. 1887.

5) Bei Versuchen, welche ich vor einiger Zeit anstellte, glaube ich in der That, eine kleine Verminderung des Wärmeleistungsvermögens für Wismuth bemerkt zu haben. S. Wied. Ann. 32. p. 129. 1888.

Phänomene in gleicher Weise von der Grösse M abhängen. Aber auch für die verschiedenen Platten weichen die Werthe obiger Quotienten (mit Ausnahme von L III) nicht allzusehr voneinander ab. Besonders fällt die ziemlich gute Uebereinstimmung der Werthe für das reine Wismuth und Legirung I (auch IV) auf; für Legirung II ist der Quotient allerdings sehr merklich grösser, während er für Legirung III viel kleiner ist; hier möge aber erinnert werden, dass die Breite der Platte III von jener der übrigen um fast $\frac{1}{4}$ verschieden war (1,7 gegen 2,2 cm). Durch die in Tabelle V angegebenen Zahlen scheint es einigermaßen wahrscheinlich gemacht, dass zwischen den Phänomenen der transversalen, thermomagnetischen electromotorischen Kraft und der galvanomagnetischen Temperaturdifferenz eine Reciprocität bestehe, namentlich wenn man erwägt, welch' grosse Fehler bei der Messung der Temperaturdifferenzen unterlaufen können. Wie oben hervorgehoben wurde, ist bei Bildung der Quotienten q_1/A_1 das Verhältniss k_i/x für reines Wismuth und die Legirungen als gleich angenommen worden; auch ist bei Berechnung der durch die Platte fliessenden Wärmemenge die Wärmeabgabe an die Umgebung ganz unberücksichtigt geblieben.

In Betreff des longitudinalen thermomagnetischen Effectes ist zu bemerken, dass ein directer Zusammenhang mit einer der anderen bisher behandelten Erscheinungen, welche durch den Magnetismus in den Platten hervorgerufen werden, nicht deutlich ersichtlich ist; auch scheint keine Beziehung zu dem thermoelectrischen Verhalten der Legirungen stattzufinden. Der longitudinalen thermomagnetischen Wirkung entspricht ebenfalls eine galvanomagnetische Temperaturdifferenz¹⁾; es entsteht nämlich im Magnetfelde, wenn ein galvanischer Strom eine Platte aus reinem Wismuth oder einer Wismuth-Zinn-Legirung durchfliesst, auch in Richtung desselben ein Temperaturunterschied, und zwar wird bei Platten, welche den longitudinalen Effect in solchem Sinne zeigen, wie die oben untersuchten, dasjenige Ende der Platte, wo der Primärstrom austritt, wärmer, während das untere Plattenende sich ab-

1) Nernst, l. c. p. 784.

kühlt. Zwischen den beiden zuletzt genannten Phänomenen dürfte eine ähnliche Reciprocität bestehen, wie zwischen den thermomagnetischen und galvanomagnetischen Transversaleffekten; doch konnten wir bisher noch keine genaueren Messungen hierüber anstellen.

Die kürzlich von Hrn. Grimaldi¹⁾ mit Wismuth angestellten Experimente bestätigen vollständig die von uns²⁾ zuerst über den longitudinalen thermomagnetischen Effect gemachten Mittheilungen und enthalten keine neuen That-sachen. Grimaldi fasst den longitudinalen Effect als eine durch Aenderung der thermoelectrischen Stellung des Wismuths im Magnetfelde hervorgerufene Erscheinung auf, was ebenfalls berechtigt ist, wie man auch die eben beschriebene Umkehrung als eine Art Peltier'sches Phänomen auffassen könnte.

Die Widerstandsänderung, welche im Magnetfelde auftritt, ist um so geringer, je grösser der Zinngehalt der Legirung wird, ein Zusammenhang zwischen $\Delta r/r$ und R ist wohl nicht zu erkennen. Ein solcher scheint überhaupt zweifelhaft, wenn man die Resultate miteinander vergleicht, die für die Widerstandszunahme und das Drehungsvermögen bei Wismuth, Antimon und Tellur sich ergaben. So war z. B. bei der Feldintensität $M = 7660$ für die genannten drei Substanzen $\Delta r/r$, resp. 0,20, 0,006 und 0,0014, während die Drehungsvermögen R bei demselben Felde, resp. die Werthe: $-4,7$, $+0,18$ und $+790$ besaßen. Ebenso wenig ist zwischen den Werthen von $h = \alpha MR$ oder h^2 und der Widerstandsänderung eine einfache Beziehung aufzufinden.³⁾

Hingegen scheint die Widerstandsänderung eher den thermomagnetischen und galvanomagnetischen Transversaleffekten ungefähr parallel zu gehen. Es ist dies nicht allzu-sehr überraschend, wenn man bedenkt, dass wenigstens ein Theil dieser scheinbaren Zunahme⁴⁾ des electrischen Wider-

1) Grimaldi, Atti della R. Acc. dei Lincei; Rend. (4) 3. fasc. 3^o. p. 134. 1887. Influenza del magnetismo sulle proprietà termoelettriche del Bismuto. Palermo 1887.

2) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Anz. 20. Mai 1886.

3) Vgl. Goldhammer, Wied. Ann. 31. p. 370. 1887.

4) Nernst, l. c. p. 783.

standes — welche ja mit gleichem Recht als eine der Intensität des die Platten durchfliessenden Stromes proportionale electromotorische Gegenkraft gedeutet werden kann — sich aus obigen beiden Phänomenen erklären lässt. Eine solche electromotorische Gegenkraft tritt nämlich auf, wenn auf den galvanomagnetischen Wärmestrom W (Fig. 5) ein thermomagnetischer Transversaleffect ausgeübt wird; allerdings scheint nach den bisherigen Versuchen dieselbe nicht so stark zu sein, um das Phänomen der Widerstandsänderung im Magnetfelde beim Wismuth vollständig erklären zu können.

Vielleicht dürfte es mit der Zeit gelingen, das Hall'sche Phänomen auf thermomagnetische Ströme und galvanomagnetischen Wärmetransport zurückzuführen. Jedenfalls muss jede Theorie, welche die Hall'sche Wirkung erklären will, auch die eben genannten Effecte mit umfassen, weil ein inniger Zusammenhang dieser Phänomene ausser Zweifel steht; dieser Forderung wird durch die bisher aufgestellten Erklärungsweisen nicht genügt.

Es scheint, dass man durch die thermomagnetischen und durch die Erscheinungen des galvanomagnetischen Wärmetransportes zu der Annahme gedrängt wird, dass ein galvanischer Strom Wärme mit sich führe, und umgekehrt ein Wärmestrom electromotorische Kräfte ausübe, eine Hypothese, welche bekanntlich vor einiger Zeit von F. Kohlrausch¹⁾ als Grundlage einer Theorie der thermoelectrischen Erscheinungen aufgestellt worden ist.

Was die Auffassung des Hall'schen Phänomens als directe Wirkung des Magnetismus auf die bewegte Electricität anbelangt, so möge zum Schluss noch ein diesbezüglicher Versuch angeführt werden. Der in einer Wismuthplatte erzeugte Hall'sche Strom wurde durch eine zweite Wismuthplatte als Primärstrom geleitet; jede der beiden Platten stand in dem homogenen Felde eines Electromagnets, sodass jede unabhängig von der anderen der magnetischen Einwirkung unterworfen werden konnte. Der auftretende Hall'sche Strom zweiter Ordnung hatte die genau gleiche

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

Intensität, wie in dem Falle, wo an Stelle des Hall'schen Stromes erster Ordnung ein gleichstarker Strom einer galvanischen Kette durch die zweite Platte geleitet wurde. Als man ferner die electromotorische Kraft des Hall'schen Stromes erster Ordnung compensirte, sodass durch die zweite Platte kein galvanometrisch messbarer Strom hindurchfloss, liess sich auch kein Hall'scher Strom zweiter Ordnung beobachten.

Veranlassung zur Ausführung dieses Experimentes gab die Betrachtung in der Abhandlung Boltzmann's¹⁾ in welcher auseinandergesetzt wird, dass unter Zugrundelegung der W. Weber'schen Anschauung eines galvanischen Stromes das Hall'sche Phänomen nur dann erklärlich sei, wenn die beiden Electricitäten mit ungleichen Geschwindigkeiten in der Platte strömen. Als Resultat der Wirkung des Magnetismus auf die beiden Electricitäten erhielt man dann einen Hall'schen Strom, in welchem positive und negative Electricität nach der gleichen Richtung, aber mit ungleichen Kräften getrieben würden. Falls diese Kräfte nun einen Strom veranlassen könnten, in welchem beide Electricitäten nach derselben Richtung, jedoch in verschiedener Menge fliessen, so wäre derselbe zwar in seiner Einwirkung auf die Galvanometernadel äquivalent einem gewöhnlichen (nach Weber's Anschauung), in welchem die eine Hälfte des Ueberschusses als positive Electricität nach der einen Richtung, die andere Hälfte als negative Electricität nach der entgegengesetzten Richtung fliessen würde; er müsste aber, wenn er, wie im obigen Versuch, einer nochmaligen Einwirkung des Magnetismus unterworfen würde, einen Hall'schen Strom von wesentlich grösserer Intensität liefern, als ein gewöhnlicher (gleich starker) galvanischer Strom.

Infolge einer ähnlichen Ueberlegung müsste ein Hall'scher Strom erster Ordnung, dessen electromotorische Kraft compensirt wäre, sodass er galvanometrisch nicht wirkte, dennoch durch eine zweite, in einem Magnetfeld befindliche Platte geschickt, einen galvanometrisch nachweisbaren Hall's-

1) Boltzmann, Wien. Ber. 94. p. 644. 1886. Vgl. auch H. A. Lorentz, Arch. Néerl. 19. p. 123. 1884; Beibl. S. p. 869. 1884.

schen Strom zweiter Ordnung liefern. Aus dem negativen Resultate der Versuche folgt, dass, wenn man das Hall'sche Phänomen aus einer directen Wirkung des Magnetismus auf die strömende Electricität erklären will, zu den oben gemachten Annahmen noch die hinzutreten muss, dass jedes Fliessen von Electricität, wobei nicht gleiche Mengen positiver nach der einen und negativer nach der anderen Richtung strömen, in metallischen Leitern überhaupt nicht zu Stande kommt.

VI. Ueber die Leitungsfähigkeit des Vacuums; von A. Foeppl.

§ 1. Die Erscheinungen der electricischen Leitung in den Metallen und Electrolyten, welche man als Leiter erster und solche zweiter Classe zu bezeichnen pflegt, sind seit langer Zeit wohlbekannt. Dagegen ist es unseren Tagen vorbehalten geblieben, die Gesetze der Electricitätsleitung in den Gasen, welche eine dritte Classe von Leitern bilden, näher zu erforschen.

Durch die sorgfältigen Untersuchungen, welche in den letzten Jahren und Jahrzehnten von befähigten Experimentatoren und mit den vollkommensten Hilfsmitteln über die Gasentladungen ausgeführt wurden (u. a. erinnere ich an die Arbeiten von Hittorf, G. Wiedemann, E. Wiedemann, Goldstein), ist diese Aufgabe ihrer Lösung um vieles näher gerückt worden. Trotzdem lässt sich bisher noch nicht einmal sagen, dass sich die theoretischen Anschauungen schon so weit abgeklärt hätten, dass sie alle nach einem gemeinsamen Gesichtspunkte convergirten. Vielmehr besteht noch der lebhafteste Widerstreit der Meinungen in den wesentlichsten Punkten.

Einer der wichtigsten dieser Punkte scheint mir die Frage nach der Leitungsfähigkeit des Vacuums zu sein. Ein Vacuum in strengem Sinne vermögen wir allerdings mit unseren Mitteln nicht herzustellen, und es dürfte selbst zu be-

zweifeln sein, ob der interplanetare Raum als solches aufzufassen ist. Das Vacuum kann für uns daher nur ein Grenzbegriff sein. Logischer Weise kann man darum bei einer Discussion über physikalische Fragen dem Vacuum nur solche Eigenschaften beilegen, die ein Raum bei fortschreitender Evacuierung als Grenzzustand einer vorausgehenden continuirlichen Folge von Zwischenzuständen erkennen lässt. In diesem Sinne ist auch ohne Zweifel jede Aeusserung der seitherigen Discussion über die Leitung des Vacuums aufzufassen.

Von mehreren Seiten, insbesondere von Edlund und Goldstein, ist die Behauptung ausgesprochen worden, dass das Vacuum ein guter Leiter sei, welche Thatsache nur verschleiert werde entweder durch eine Polarisation der Electroden oder durch einen Uebergangswiderstand zwischen diesen und den verdünnten Gasen in den Geissler'schen Röhren. Von Edlund wird zur Begründung dieser Behauptung namentlich darauf hingewiesen, dass durch Induction (oder Influenz?) in einer stark evacuirten Röhre noch Lichterscheinungen hervorgerufen werden können, wenn durch Electroden eine Entladung durch dieselbe nicht mehr geleitet werden kann. Indessen habe ich in der ganzen einschlägigen Literatur keinen Hinweis darauf finden können, dass in einem Vacuum jemals eine electricische Strömung beobachtet worden wäre, die auf eine Voltainduction oder Magnetinduction zurückgeführt werden könnte.

§ 2. Das sicherste Verfahren, die electricische Leitungsfähigkeit eines Mediums unabhängig von allen secundären Vorgängen zu studiren, dürfte darin bestehen, aus der betreffenden Substanz einen homogenen, geschlossenen Stromkreis zu bilden und den Verlauf eines Stromes innerhalb desselben zu beobachten. Zur Erregung von Strömen in diesem homogenen Stromkreise kennt die Physik unserer Tage nur ein Mittel: die Induction.

Diese Methode, die electricische Leitungsfähigkeit eines Mediums durch die Beobachtung des in einem homogenen Stromkreise inducirten Stromes zu bestimmen, scheint bisher weder angewendet noch vorgeschlagen worden zu sein. Ich verspreche mir von der Anwendung derselben noch manche

wichtige Aufschlüsse. In dieser Hinsicht möchte ich nur auf die folgende interessante Frage hinweisen.

Man denke sich etwa aus verdünnter Schwefelsäure, die in geeignet geformte Röhren aus isolirendem Material (Glas) eingefüllt ist, einen geschlossenen homogenen Stromkreis gebildet, in dem durch Induction ein Strom in bestimmter Richtung hervorgerufen wird. Es entsteht nun die Frage: 1) ob unter solchen Umständen die Electrolyte überhaupt leiten, 2) wenn sie leiten, ob sie sich hierbei wie metallische Leiter verhalten, oder ob eine Electrolyse ohne Electroden möglich ist, 3) an welchen Stellen sich die Ionen im letzteren Falle abscheiden.

§ 3. Der soeben geschilderte Ideengang liegt auch einigen Versuchen zu Grunde, welche ich über die Leitungsfähigkeit verdünnter Gase mit gütiger Bewilligung und zum Theil auf die directe Veranlassung und mit Unterstützung des Hrn. G. W i e d e m a n n im physikalisch-chemischen Institute der Universität Leipzig gegen Ende des Jahres 1886 ausgeführt habe.

Zur Zusammenstellung des geschlossenen homogenen Vacuumstromkreises verwendete ich ausser geraden Verbindungsstücken zwei Spiralen aus Glasröhren, welche aus der kunstgeübten Hand des Glasbläfers Götze in Leipzig hervorgegangen sind. Zur Evacuirung diente eine Töpler'sche Quecksilberluftpumpe, welche die Herstellung so starker Verdünnungen gestattete, dass die Röhren in der Hauptsache nur noch Quecksilberdampf enthielten. Der Inhalt des festen Glasgefäßes der Pumpe, welches etwa 750 ccm Volumen hat, reducirte sich zuletzt beim Hube der Pumpe, als dieser Gasinhalt durch das aufsteigende Quecksilber in das nach aussen führende Rohr gedrängt war, oft schon in den oberen Theilen dieses Rohres zu einer kleinen Luftperle, welche an den Wänden des Rohres hängen blieb und nicht weiter ausgetrieben werden konnte.

Für das Auftreten oder Fehlen eines Inductionsstromes in dem Vacuumstromkreise lassen sich mehrere Kriterien angeben. In der That müsste ein solcher Strom erstens magnetische Kräfte ausüben und liesse sich also durch die Be-

obachtung einer Magnethadel erkennen. Zweitens müssten nach dem Joule'schen Gesetze Erwärmungen auftreten, die auf verschiedene Art nachgewiesen werden könnten. Drittens ist es mindestens sehr wahrscheinlich, dass er von einem Lichtphänomene begleitet wäre. Wenigstens haben bei allen bisherigen Versuchen Ströme von oft sehr geringer Intensität, welche durch eine Geissler'sche Röhre gingen, ein, wenn auch manchmal nur schwaches Leuchten derselben hervorgerufen.

Von diesen Kriterien ist das letztgenannte weitaus das empfindlichste. Da es indessen nicht ganz einwandfrei ist, habe ich bei den meisten Versuchen das erste mit zur Hälfte genommen. Dagegen habe ich das zweite nicht benutzt.

§ 4. Die Spiralen, welche ich zu den Versuchen verwendete, hatten folgende Dimensionen. Zunächst stand mir eine Spirale aus Kupferdraht zur Verfügung, welche zu einem Electromagnet gehört, der zur Nachweisung der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes dient. Diese Spirale bildet einen Hohlcyylinder von 7,1 cm innerem und 15,3 cm äusserem Durchmesser und 24,0 cm Höhe. Sie wird gebildet aus 12 Lagen von je 72 Windungen eines ohne die isolirende Hülle 0,22 cm starken Kupferdrahtes. Die Enden dieses Drahtes waren in Verbindung gebracht mit den Electroden einer galvanischen Säule, welche bei den meisten Versuchen aus 4 bis 6 Bunsen'schen Elementen von den üblichen Dimensionen, in einem Falle aus 35 Accumulatorzellen zusammengestellt war. In den ersterwähnten Fällen betrug die Stärke des die Spirale durchfliessenden primären Stromes nahezu 1 Amp., im letzten 22,5 Amp.

In den cylindrischen Hohlraum dieser Spirale, welche kurz die Spirale *A* genannt werden soll, passte die grössere der beiden Glasspiralen, die mit *B* bezeichnet werden möge. Die Spirale *B* war aus Glasröhren von 0,7 cm äusserem und 0,42 cm innerem Durchmesser aus einem Stücke hergestellt. Sie besitzt 2 Windungslagen von je 18 Windungen. Der äussere Durchmesser der ganzen Spirale beträgt 6,7 cm, der mittlere Durchmesser der äusseren Windungen somit 6,0 cm; der mittlere Durchmesser der inneren Windungen 4,0 cm;

der verbleibende cylindrische Hohlraum hat einen Durchmesser von 3,3 cm. Bei einigen Versuchen wurde der letztere durch ein Bündel ausgeglühten Eisendrahtes ausgefüllt.

An die beiden Enden der Spirale *B* waren Schiffe angeblasen.

* Die Spiralen *A* und *B* waren bei allen Versuchen so aufgestellt, dass die gemeinsame Axe derselben senkrecht stand. Sollte das Auftreten eines Inductionsstromes durch Beobachtung einer Magnetnadel geprüft werden, so gingen von den Endschliffen der Spirale *B* aus zwei im wesentlichen horizontal verlaufende Verbindungsröhren nach den Endschliffen einer anderen Spirale *C*. Die letztere war aus einem Glasrohre derselben Art und mit denselben Windungsdurchmessern hergestellt wie *B*, hatte aber nur den dritten Theil der Länge jener, sodass sie in 2 Windungslagen zusammen 12 Windungen besass. Die Spirale *C* war mit horizontal gerichteter Axe so aufgestellt, dass die Windungsebenen (ungefähr) in den magnetischen Meridian fielen. Von einem hölzernen Stative hing senkrecht über der Mitte der Spirale *C* ein Coconfaden herab, der durch die Zwischenräume der beiden Windungslagen (infolge absichtlich an dieser Stelle angebrachter geringer Ausbiegungen) mit genügendem Spielraum hindurchging und einen in dem cylindrischen Hohlraum der Spirale *C* schwingenden Magnetspiegel (derselbe gehörte zu einem Wiedemann'schen Galvanometer) trug. Zum Schutz gegen Luftströmungen wurden Glasplatten und Papierstücke zu einem Gehäuse um die Spirale *C* vereinigt. Zur Dämpfung der Magnetschwingungen war ein Stück starkes Kupferblech, in cylindrischer Form zusammengebogen, in den Hohlraum der Spirale *C* hereingelegt worden, sodass nur ein geringer Spielraum zwischen dem Rande des Magnets und dem Bleche verblieb. Die Beobachtung des Magnets geschah in der gewöhnlichen Weise mit Hülfe von Fernrohr und Scala.

Von den beiden Verbindungsröhren, welche die Endschliffe der Spiralen *B* und *C* miteinander verbanden, hatte die eine eine Abzweigung nach der Pumpe, welche sich durch einen Hahn absperren liess. Durch einen anderen Hahn konnte

man ausserdem den geschlossenen Vacuumstromkreis an dieser Stelle unterbrechen.

Die Spiralen *A* und *B* einerseits und die Spirale *C* andererseits hatten eine horizontale Entfernung voneinander, die etwa 240 cm betrug. Um die magnetische Wirkung des in *A* kreisenden primären Stromes, resp. des in der Höhlung von *B* befindlichen Eisendrahtbündels zu compensiren, war in den primären Stromkreis eine zweite Rolle von wenig Windungen eines starken Drahtes eingefügt, die so lange verschoben wurde, bis der primäre Strom keine wahrnehmbare Wirkung mehr auf den Magnet ausübte.

§ 5. Alle Versuche, die ich mit dem Vacuumstromkreise anstellte, fielen insofern negativ aus, als es mir in keinem Falle gelang, einen Inductionsstrom nachzuweisen.

Ein solcher hätte aber auftreten müssen beim Unterbrechen und Umkehren des primären Stromes in der Spirale *A*, das durch ein Gyrotrop, und zwar (nach der sog. Multiplicationsmethode) in Zwischenräumen erfolgte, die der Schwingungsdauer des Magnets entsprachen.

Es trat hierbei gar keine Bewegung des Magnets ein, wenn die oben erwähnte Compensationsrolle ihre richtige Lage hatte; traf dies nicht ganz zu, so blieb der Gang der Schwingungen des Magnets derselbe, ob man durch den früher erwähnten Hahn die Vacuumstromleitung unterbrach oder geschlossen hielt.

Der Versuch wurde sehr häufig wiederholt bei den verschiedensten Drucken, von einigen Centimetern Quecksilbersäule an bis zu den niedrigst erreichbaren. Dagegen überschritt die Stärke des primären Stromes in keinem Falle die von etwa 1 Amp., weil ein ausgiebigerer Electromotor nicht im Besitze des physikalisch-chemischen Institutes ist, und der Transport des ganzen Apparates nach einem anderen Locale nicht wohl durchführbar war.

Zur Controle und zum Zwecke des Vergleiches war es erwünscht, in einem metallischen Stromkreise unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie sie für den Vacuumstromkreis bestanden, einen Inductionsstrom zu erregen und dessen Intensität festzustellen. Die vortheilhafteste Anordnung hätte

in diesem Falle darin bestanden, die Glasspiralen und Verbindungsröhren an ihrem Platze zu lassen und sie mit Quecksilber zu füllen. Doch schien dies zu umständlich und für den Bestand der immerhin sehr zerbrechlichen Glasrohrleitung zu gefährlich. Ich nahm daher anstatt dessen einen Kupferdraht.

Schon während die Glasrohrleitung zusammengesetzt war, hatte ich eine solche Kupferdrahtleitung neben jener angebracht, um eine fortwährende Controle zu haben. Das Eisendrahtbündel, welches gewöhnlich in dem Hohlraume der Spirale *B* steckte, war mit 36 Windungen eines mittelstarken Kupferdrahtes umgeben, dessen Enden durch Klemmschrauben mit einer weiteren Leitung in Verbindung waren, die überall parallel zur Glasleitung lief. Allerdings war die aus 12 Windungen (wie bei Spirale *C*) gebildete Spirale in ziemlich grossem Abstände von dem Magnet (etwa 20 cm) und in schräg seitlicher Lage angebracht, sodass ein directer zahlenmässiger Vergleich hier nicht wohl möglich war. Es sei erwähnt, dass ein einmaliges Unterbrechen des primären Stromes, wenn die Drahtleitung geschlossen war, einen Inductionstoss hervorrief, der dem Magnet einen Ausschlag von 14 bis 20 Scalentheilen gab. Die Differenz in diesen Zahlen ist hauptsächlich auf die wenig fixirte und zuweilen etwas veränderte Lage der Hilfsdrahtleitung zurückzuführen.

Nach Auseinandernahme der Vacuumleitung wiederholte ich dann den Versuch mit einem 0,20 cm starken Kupferdrahte, dessen Form und Lage soviel als möglich in Uebereinstimmung gebracht wurde mit derjenigen, welche vorher die Glasröhren eingenommen hatten.

In diesem Falle wurde nach drei- bis viermaligem Commutiren der Magnet über die Lage des labilen Gleichgewichts hinausgeworfen, während unter gleichen Umständen die Vacuumleitung gar keinen Einfluss auf den Magnet erkennen liess.

§ 6. Schon bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wurde fortwährend darauf geachtet, ob etwa eine Lichterscheinung in der Vacuumleitung wahrzunehmen sei. Um die Bedingungen für das Auftreten einer solchen günstiger zu gestalten, wurde alsdann bei einer neuen Versuchsreihe

die Spirale *C* ganz weggelassen und die Spirale *B* durch ein ganz kurzes Verbindungsrohr zwischen den beiden Endschliffen in sich geschlossen, die Länge der gesamten Leitung dadurch also ohne Einbusse an der electromotorischen Kraft erheblich verringert.

Auch wurde bei einigen Versuchen die Spirale *B* ersetzt durch ein einfaches cylindrisches Glasgefäß, das in den Hohlraum der Spirale *A* passte.

Selbstverständlich wurde wieder bei den verschiedensten Drucken beobachtet, ohne dass indessen ein Leuchten der Spirale oder des Glascylinders wahrzunehmen gewesen wäre. Besondere chemische Hilfsmittel (lichtempfindliche Platten) zum Erkennen des Leuchtens wurden indessen nicht verwendet.

Durch die liebenswürdige Bereitwilligkeit des Hrn. Julius Kalb in Leipzig, der mir in seiner electrotechnischen Werkstätte eine Accumulatorenbatterie von 35 Elementen zur Verfügung stellte, war es mir ermöglicht, diesen Versuch noch mit grösserer electromotorischer Kraft zu wiederholen. Die kurz geschlossene Spirale *B* wurde zu diesem Zwecke ebenso wie das erwähnte cylindrische Glasgefäß evacuirt und abgeschmolzen, da ein Transport der Luftpumpe nicht thunlich erschien. Die Spirale *B* wurde auf einen Druck von etwa 1,5 mm Quecksilbersäule gebracht, welcher ungefähr demjenigen entspricht, welcher bei einer gewöhnlichen Geissler'schen Röhre der Entladung den geringsten Widerstand entgegengesetzt. Das cylindrische Glasgefäß dagegen wurde soweit evacuirt, als sich dies mit der vorzüglich arbeitenden Pumpe erreichen liess. Die Stärke des durch die Spirale *A* gehenden primären Stromes betrug in diesem Falle, wie bereits oben bemerkt, 22,5 Amp. und wurde an einem in die Leitung des Hrn. Kalb eingefügten Galvanometer abgelesen. Die Stromunterbrechung geschah durch schnelles Herausziehen eines Verbindungsdrahtes aus einem Quecksilbernapfe. Auch hier konnte ich keine Lichterscheinung wahrnehmen.

Hrn. Julius Kalb möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für sein zuvorkommendes Eingehen auf meine Wünsche aussprechen.

§ 7. Nach dieser Beschreibung meiner Versuche möchte ich zu einer Darlegung der Schlüsse übergehen, welche sich nach meiner Ansicht aus denselben ziehen lassen.

Sieht man die stark verdünnten Gase als Dielectrica an, die sich in einem gewissen Zwangszustande befinden, der bei seiner Steigerung zu einem plötzlichen, die Entladung darstellenden Bruche führt, wie dies etwa nach Maxwell's Theorie auszuführen wäre, so können die oben geschilderten Versuchsergebnisse nicht überraschen. In der That ist in diesem Falle nur die local inducirte electromotorische Kraft und nicht das Linienintegral derselben längs des Bogens der Spirale *B* zur Theorie des Versuches heranzuziehen.

Es ist aber nicht zu verkennen, dass sich jene Theorie (ohne modificirende Zusätze, die etwa die bestehenden Widersprüche beseitigen könnten) nur schwer mit den bis dahin bekannten Thatsachen vereinigen lässt. Namentlich lassen sich die nach Hittorf bei Verwendung einer galvanischen Säule als Electromotor in den Geissler'schen Röhren auftretenden continuirlichen Entladungen nach der rein dielectrischen Theorie kaum construiren.

Die Beobachtung, dass bei den für die gewöhnliche Entladung günstigsten Drucken die Länge der Röhren innerhalb sehr weiter Grenzen ohne merklichen Einfluss auf das zur Entladung erforderliche Potential ist, dass ferner nach Hittorf bei derselben Röhre mit wachsender Stromintensität die Leitungsfähigkeit zunimmt, was sich wiederum dahin ausdrücken lässt, dass sich die Potentialdifferenz beider Electroden unter allen Umständen auf einer nahezu constanten Höhe erhält, — dies alles legte die Analogie der Electricitätsleitung in den Gasen mit jener in den Electrolyten sehr nahe.

Wenn nun aus diesen Betrachtungen der Schluss gezogen wird, dass die verdünnten Gase, resp. das Vacuum an sich gute Leiter seien, so wird es vor allem nöthig sein, diesen Begriff des guten Leiters zunächst etwas näher zu definiren.

Der Begriff der Leitungsfähigkeit der Leiter erster und zweiter Classe ist auf das engste verknüpft mit dem Ohm's-

schen Gesetze. Wenn nun ohne weitere Definition dieser Bezeichnung das Vacuum zu den guten Leitern gerechnet wird, so scheint mir darin implicite die Voraussetzung enthalten zu sein, dass auch für diese Leiter dritter Classe das Ohm'sche Gesetz Gültigkeit habe.

Unter Leitungsfähigkeit hat man in der That seither nie etwas anderes verstanden, als das Verhältniss der Stromintensität zu dem Potentialgefälle in der betreffenden Richtung. Die Gleichung:

$$(1) \quad w = \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

worin w die spezifische Stromintensität in der Richtung der Z -Axe bedeutet, ist als die Definition der spezifischen Leitungsfähigkeit λ zu betrachten.

Diese Definitionsgleichung sagt vor allem aus, dass auch das geringste Potentialgefälle $\partial \varphi / \partial z$ eine ihm proportionale Strömung hervorruft. Soll nun mit der Behauptung, dass das Vacuum ein Leiter sei, gesagt werden, dass die Gl. (1) für dasselbe erfüllt sei, so muss man schliessen, dass bei meinen Versuchen der Vacuumstromkreis von einem Strome durchzogen wurde, dessen Intensität gleich ist dem Linienintegrale der electromotorischen Kraft dividirt durch den Gesamtwiderstand der Leitung (im Ohm'schen Sinne).

Man könnte ja freilich dem Begriffe der Leitungsfähigkeit der Gase nachträglich einen anderen Sinn unterlegen und etwa sagen, die Gl. (1) sei hier zu ersetzen durch die Definitionsgleichung:

$$(2) \quad w = \lambda \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} - a \right),$$

worin die Grösse a etwa das Maximum der dielectricischen Polarisation vorstellt. Integriert man dieselbe über einen linearen geschlossenen Stromkreis, so würde man ein modificirtes Ohm'sches Gesetz erhalten:

$$(3) \quad E = JR + al,$$

worin l die Länge der Leitung bedeutet.

Für die gewöhnliche Entladung in den Geissler'schen Röhren wäre auf der rechten Seite von Gl. (3) dann noch ein von der Länge l unabhängiges Glied zuzufügen, das die

Polarisation der Electroden (resp. den Uebergangswiderstand) darstellt.

Natürlich liesse sich auch noch in anderer Weise, als dies durch Gl. (2) geschehen ist, dem Begriffe der Leitungsfähigkeit ein anderer Sinn unterlegen, als er bisher allein damit verbunden wurde. Ich muss mich aber hier darauf beschränken, zu prüfen, inwiefern man berechtigt ist, das Vacuum als einen Leiter im gewöhnlichen Sinne anzusehen.

§ 8. Den Inductionscoëfficienten der beiden Spiralen *A* und *B* aufeinander, also das bestimmte Integral:

$$Q = \int \int \frac{ds ds_i}{r} \cos \varepsilon$$

habe ich durch Rechnung zu 270 000 cm ermittelt. Bei der Ausführung dieser Rechnung führte ich die Integrationen nach der Cylinderaxe durch gewöhnliche Quadraturen, die übrigen Integrationen durch ein sehr bequemes, graphisches Verfahren aus, das verhältnissmässig schnell zum Ziele führt. Die electromotorische Kraft der Induction in dem Vacuumstromkreise, also der Werth $Q \cdot (dJ/dt)$, lässt sich nur sehr approximativ angeben, da weder die Gesamtdauer des Oeffnungsfunkens der primären Säule, noch viel weniger aber das Aenderungsgesetz von *J* in dieser Zeit genau bekannt sind. Nach der von G. Wiedemann gegebenen Zusammenstellung¹⁾ der Versuche über die Dauer der Entladungsfunkens beträgt diese im allgemeinen ein geringes Vielfaches von ein Milliontel Secunde, nach einem Beobachter (Ogden Rood) nur einen Bruchtheil dieser Zeit. Dabei zeigt sich, dass bei der Entladung einer Batterie die Zeitdauer zunimmt mit der Capacität derselben und mit der Schlagweite. Der hier vorliegende Fall wird sich in Parallele stellen lassen mit der Entladung einer Batterie von geringer Capacität und sehr geringer Schlagweite.

Ungefähr (freilich nur der Grössenordnung nach) wird man daher annehmen dürfen, dass das Maximum der Intensitätsänderung des primären Stromes beim Oeffnen so gross ist, dass ein Milliontel Secunde zum Verschwinden dieses

1) G. Wiedemann, Electricität. 4. p. 754. 1885.

Stromes genügen würde, wenn die Aenderung fortwährend die gleiche Grösse behielte. Dabei ist zu beachten, dass in dem Ausdrucke $Q \cdot (dJ/dt)$ der inducirende Einfluss des Eisendrahtbündels nicht mit in Rechnung gestellt ist, was sich damit rechtfertigen dürfte, dass der Eisenkern andererseits das Verschwinden des primären Stromes verzögern wird. Im übrigen dürfte sich die für die Intensitätsänderung gemachte Annahme auch im allgemeinen im Einklang befinden mit den Erfahrungen, welche man mit gewöhnlichen Inductorien macht.

Das Maximum der in dem Vacuumkreise inducirten electromotorischen Kraft wird sich hiernach setzen lassen gleich $270\,000 \cdot 0,1 \cdot 10^6 = 270 \cdot 10^8$ C.-G.-S.-Einheiten oder gleich 270 Volt, wenn der primäre Strom die Stärke von 1 Amp. hatte, und höher als 5000 Volt für den Versuch, bei welchem der primäre Strom durch die Accumulatorbatterie geliefert wurde.

Diese Zahlen sind so hoch, dass auch eine Aenderung hinsichtlich der für dJ/dt gemachten Annahme innerhalb der zulässig erscheinenden Grenzen jeden Zweifel darüber ausschliesst, dass ein deutlich wahrnehmbares Leuchten durch Volta- resp. Magnet-Induction in einem homogenen Vacuumstromkreise nicht hervorgerufen werden kann.

§ 9. Einen sichereren Anhalt erhält man durch den Vergleich des Integralstromes mit derjenigen Electricitätsmenge, welche bei den bisherigen Versuchen mit Geissler'schen Röhren bei einmaligem Durchgange diese zu hellem Leuchten brachte.

Nun ist die grösste Electricitätsmenge, welche von einer Töpler'schen Influenzmaschine mit 20 Scheiben geliefert werden kann, gleich $81 \cdot 10^{-4}$ Weber'schen Intensitätseinheiten oder gleich $81 \cdot 10^{-6}$ C.-G.-S.-Einheiten.¹⁾

Bei den quantitativen Versuchen von E. Wiedemann²⁾ wurde ein Strom von rund $6 \cdot 10^{-4}$ Dan.-Siemens oder $72 \cdot 10^{-6}$ C.-G.-S.-Einheiten beobachtet, was mit der erstgenannten Zahl ungefähr übereinstimmt. Dabei wurden bis

1) G. Wiedemann, l. c. 2. p. 227.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 229. 1880.

zu 144 000 Entladungen in der Minute im rotirenden Spiegel beobachtet. Die Electricitätsmenge, welche einer Entladung entspricht, wäre hiernach etwa gleich $3 \cdot 10^{-8}$ Einheiten des electromagnetischen C.-G.-S.-Systems zu setzen. Da das Rohr, wie sich im rotirenden Spiegel zeigt, nach jeder Entladung wieder ganz dunkel wird, würde also auch ein einmaliger Durchgang dieser Electricitätsmenge eine Lichterscheinung hervorbringen können.

Dabei ist zu beachten, dass auch ein Inductionsstrom in sehr kurzer Zeit abläuft, sodass sich kaum einwenden lässt, dass bei gleicher Quantität doch die Maximalintensität geringer wäre, als bei jenen Entladungen. Es geht dies auch schon aus den oben berechneten grossen electromotorischen Kräften hervor.

Bezeichnet man den Gesamtwiderstand des Vacuumstromkreises im Ohm'schen Sinne mit R , so würde, wenn sich das Vacuum als Leiter ansehen liesse, das Zeitintegral des Inductionsstromes gleich $QJ:R$ zu setzen sein. Also müsste:

$$\frac{270\,000 \cdot 2,25}{R} < 3 \cdot 10^{-8}$$

sein, woraus sich $R > 20250$ Ohm berechnet.

Die Gesamtrohrlänge betrug für die kurz geschlossene Spirale B etwa 620 cm. Mit Quecksilber gefüllt, würde die Leitung bei 0,42 cm Durchmesser 0,448 Q. E. oder 0,422 Ohm Widerstand darbieten. Der specifische Widerstand des Vacuums ist also mindestens 48 000 mal so hoch zu setzen, als derjenige des Quecksilbers, oder nahezu 3 Millionen mal höher als derjenige des Kupfers.

§ 10. Um noch eine Zahlenangabe machen zu können, welche von dem Kriterium der Lichterscheinung unabhängig ist, gehe ich auf die mit der Magnetnadel ausgeführten Versuche zurück. Der Vergleich der Leitungsfähigkeit des Vacuums mit jener des Kupfers gestaltet sich hier sehr einfach, wenn auch die Art der Ausführung meiner Versuche nur approximative Werthe anzugeben gestattet.

Nach mehrmaligem Commutiren brachte der Vacuumstromkreis keine Ablenkung des Magnets hervor, während

der Kupferstromkreis den Magnet herumwarf. Jedenfalls hatte der Inductionsstrom in letzterem Falle eine mindestens 1000 mal grössere Intensität als im ersteren. Mit Rücksicht auf die Draht- und Röhrendurchmesser (0,2 und 0,42 cm) ist hiernach auf Grund dieses Versuches die Leitungsfähigkeit des Vacuums (bis zu den höchsten Verdünnungen) mehr als 4400 mal geringer zu setzen, als diejenige des Kupfers.

Auch diese Zahl ist hoch genug, um einen Vergleich des Vacuums mit gut leitenden Metallen auszuschliessen.

Nach alledem dürfte durch die oben beschriebenen Versuche der Nachweis erbracht sein, dass sich die Goldstein-Edlund'sche Ansicht, dass das Vacuum an sich ein guter Leiter sei, nicht weiter aufrecht erhalten lässt.

Hrn. Professor G. Wiedemann möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen, sowohl für die vielfache Anregung, welche ich im Gespräche mit ihm über die hier abgehandelten Dinge empfing, als auch für die freundliche Erlaubniss, meine Versuche mit den Mitteln des seiner Leitung unterstellten Institutes durchführen zu dürfen.

Nachtrag.

Die in dem vorstehenden Aufsätze beschriebenen Versuche wurden bereits vor Jahresfrist ausgeführt, bisher aber nicht veröffentlicht, weil es wünschenswerth erschien, dieselben vorher noch nach einigen Richtungen hin zu vervollständigen. Nachdem mir aber so lange Zeit hindurch äussere Gründe hindernd in den Weg traten, welche mich nicht zu einer Weiterführung der Versuche gelangen liessen, glaubte ich, die Veröffentlichung nicht weiter hinausschieben zu sollen.

Es möge mir noch die Bemerkung gestattet sein, dass ich in einer späteren Abhandlung auf die aus meinen Versuchsergebnissen zu ziehenden Schlüsse noch weiter einzugehen beabsichtige.

Leipzig, im December 1887.

VII. *Experimentaluntersuchung
über das Refraktionsvermögen der Flüssigkeiten
zwischen sehr entfernten Temperaturgrenzen;
von E. Ketteler.*

(Hierzu Taf. III Fig. 3–6.)

(Fortsetzung von p. 381.)

11. Die Beobachtungen an Wasser. Das als Versuchsflüssigkeit benutzte Wasser war destillirt und unter der Luftpumpe luftfrei gemacht; als Erwärmungsflüssigkeit diente gewöhnliches destillirtes Wasser. Da die von Rühlmann gegebenen Zahlen zwischen 0 und 20° als überaus zuverlässig gelten dürfen, und nur seine bei höheren Temperaturen angestellten Messungen angreifbar sind, so habe ich mich auf das Intervall von 20 bis 95° beschränkt. Indem ich bezüglich der Einzelheiten auf das Vorhergehende verweise, bemerke ich nur noch, dass bei der gleich mitzutheilenden Hauptversuchsreihe sämtliche Beobachtungen alternirend für Natrium-, Lithium- und Thalliumlicht, und zwar, so gut es anging, bei identischem Thermometerstand gemacht wurden. Stets wurde in Intervallen von ungefähr 10 Graden die Temperatur sowie die entsprechende mikrometrische Lage der drei ersten ($\mu_L = \mu_N = \mu_T = 1$) Maxima notirt. Wegen der Langsamkeit der Erwärmung — die ganze Reihe nahm etwa 3–4 Stunden in Anspruch — waren die Zwischenzeiten lang genug, um für einen raschen und sicheren Farbenwechsel sorgen zu können.¹⁾

Einen Ueberblick über die am 13. Juni v. J. ausgeführte Reihe gibt zunächst die folgende

1) Natrium und auch Lithium kamen als Perlen zur Verwendung. die grüne Flamme erzeugte man je nach Umständen bald mittelst eines in eine Thalliumlösung tauchenden Asbestfadens, bald mittelst einer mit Thalliumsalz überzogenen Lithiumperle.

Tabelle VII.

Wasser. Beobachtete Trommelstellung.

τ	Natriuml.	Lithiuml.	Thalliuml.	τ	Natriuml.	Lithiuml.	Thalliuml.
20,9°	5018,2	—	—	61,9°	—	4321,5	—
21,0	—	4842,0	5174,5	62,1	—	[4300,0]	—
30,95	4924,6	—	—	73,0	[4300,0]	—	4447,3
31,0	—	4750,5	—	71,8	—	4148,0	—
30,92	—	—	5085,5	80,2	—	—	[4300,0]
41,75	—	—	4956,0	80,8	4146,5	—	—
41,7	4797,8	—	—	80,2	—	3984,0	—
41,6	—	4625,0	—	79,7	—	3993,0	—
56,15	—	—	4740,6	87,62	—	—	4154,5
56,5	—	—	4734,0	87,50	4006,5	—	—
56,54	4583,0	—	—	87,37	—	—	4158,5
55,7°	4597,2	—	4743,5	87,0	—	3845,2	—
55,9	—	4423,6	—	86,1	—	3862,5	—
62,2	—	—	4642,5	94,2	3863,5	—	—
62,25	4492,5	—	—	93,65	—	3706,0	—

Die erste Columne derselben enthält die abgelesenen Temperaturen, die drei folgenden geben die zugehörigen drei Trommelstellungen, die von einem willkürlichen Anfangswerthe ab gezählt sind. Man sieht, dass der Gang der Temperatur im allgemeinen ein aufsteigender war. Wenn für jede der drei Farben die gleiche Trommelstellung 4300,0 eingeklammert vorkommt, so soll das andeuten, dass für dieselbe der bezügliche Interferenzstreifen gerade durch den festen Verticalfaden hindurch ging. Sofern indess die Lage dieses Fadens irrthümlich als mit dem Nullstrich der Trommel genau coincidirend angenommen und dieser Fehler leider zu spät erkannt wurde, so muss von einer Verrechnung dieser Zahlen abgesehen werden.

An die mitgetheilte Tabelle möge sich sofort noch eine kleine weitere schliessen, welche sich auf die Dispersion des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur bezieht.

Tabelle VIII.

Dispersion des Wassers.

τ	T	N	L
23,5°	444,5	289,0	111,5
	446,8	288,0	112,0
	446,0	288,5	112,1
	446,0	—	—
Mittel:	445,8	288,5	111,9

Sie ergibt die Differenzen (in Trommeltheilen):

$$T_T - T_N = 157,3, \quad T_N - T_L = 176,6.$$

12. Berechnung der Indices; Dispersion. Auf der Grundlage der Tabelle VII sind alsdann die den einzelnen Temperaturen entsprechenden Δv mittelst der einfachen Gleichung (9) berechnet worden. Wie sich diese Rechnung gestaltet, ersieht man aus den drei folgenden Tabellen, in welchen die drei beobachteten Farben einzeln behandelt sind.

Tabelle IX.

Beobachtete Brechungsexponenten.

Wasser. Natriumlicht.

t	ΔE	V_{ν^2-1}	$V_{\nu^2-1} \Delta E$	$\Delta \nu$	ν
20,9°	0"	0,8814	0' 0"	0	1,332 870
30,95	257,4	0,8810	3 47	0,001 100	1,331 770
41,7	849,8	0,878	5 8	0,001 493	1,330 277
56,54	590,7	0,876	8 39	0,002 516	1,327 761
55,7	-37,7	0,874	-0 33	-0,000 160	1,327 921
62,25	287,9	0,870	4 12	0,001 222	1,326 699
73,0	530,2	0,868	7 43	0,002 245	[1,324 454]
80,8	422,1	0,864	6 6	0,001 774	1,322 680
87,5	385,0	0,862	5 32	0,001 610	1,321 070
94,2	393,2	0,8586	5 38	0,001 639	1,319 431

Tabelle X.

Beobachtete Brechungsexponenten.

Wasser. Lithiumlicht.

t	ΔE	V_{ν^2-1}	$V_{\nu^2-1} \Delta E$	$\Delta \nu$	ν
21,0°	0"	0,8779	0' 0"	0	1,330 670
31,0	251,6	0,876	3 41	0,001 071	1,329 599
41,6	345,1	0,874	5 2	0,001 464	1,328 134
55,9	553,8	0,872	8 4	0,002 347	1,325 788
61,9	280,8	0,869	4 5	0,001 188	1,324 600
62,1	59,1	0,866	0 51	0,000 247	[1,324 353]
71,8	418,0	0,8645	6 1	0,001 750	1,322 603
80,2	451,0	0,862	6 29	0,001 886	1,320 717
79,7	-24,8	0,862	-0 21	-0,000 102	1,320 819
87,0	406,4	0,860	5 50	0,001 697	1,319 122
86,1	-47,6	0,858	-0 43	-0,000 209	1,319 330
93,65	430,4	0,8563	8 8	0,001 784	1,317 546

Tabelle XI.

Beobachtete Brechungsexponenten.

Wasser. Thalliumlicht.

t	ΔE	$\sqrt{\nu^2 - 1}$	$\sqrt{\nu^2 - 1} \Delta E$	$\Delta \nu$	ν
21,0°	0"	0,8818	0' 0"	0	1,334 770
30,92	250,5	0,8794	3 40	0,001 067	1,333 703
41,75	351,7	0,8764	5 8	0,001 493	1,332 210
56,15	592,3	0,8734	8 37	0,002 507	1,329 704
56,5	18,2	0,8734	0 16	0,000 078	1,329 626
55,7°	-26,1	0,8734	-0 23	-0,000 112	1,329 738
62,2	277,7	0,8724	4 2	0,001 179	1,328 564
73,0	536,8	0,8714	7 48	0,002 269	1,326 295
80,2	405,1	0,8700	5 52	0,001 707	[1,324 589]
87,62	400,1	0,8635	5 45	0,001 673	1,322 916
87,37	-11,0	0,8635	-0 9	-0,000 044	1,322 960

Die erste Columne gibt wieder die Temperatur, die zweite die als ΔE umgerechneten Trommeltheile in Bogen-secunden, in der folgenden dritten steht der den Rühlmann'schen Angaben entnommene Näherungswerth $\sqrt{\nu^2 - 1}$ und in der vierten das Product $\Delta E \sqrt{\nu^2 - 1}$ als Winkelgrösse. Der Bogen oder Sinus derselben ist endlich der gesuchte und in der fünften Columne aufgeführte negative Indexzuwachs $\Delta \nu$.

Um von den Incrementen zu den vollen Beträgen der Indices überzugehen, bedarf es offenbar bei Zuziehung der Tabelle VIII und in Anbetracht der äusserst langsamen Dispersionsänderung des Wassers nur eines einzigen Ausgangswerthes. Ich habe als solchen für Natriumlicht, und zwar für die Temperatur 20,9° die Zahl:

$$\nu_N^{20,9} = 1,332\ 870$$

angenommen, welche mit den Versuchen Rühlmann's und anderer völlig übereinstimmt. Darnach konnte zunächst die Tabelle IX durch Hinzufügung der Columne der ν sofort vervollständigt werden.

Was ebenso die beiden anderen Farben betrifft, so sind zunächst die Differenzen $(\nu_N - \nu_L)$, $(\nu_T - \nu_N)$ aus der für die Zimmertemperatur geltenden Tabelle VIII mittelst der Dispersionsformel:

$$\nu_2 - \nu_1 = \sqrt{\nu^2 - 1} \Delta E + \frac{1}{2} (q_1^2 - q_2^2) \nu$$

zu berechnen. Nun geben die als ΔE ausgedrückten Trommeltheile:

$$\Delta E_{N,L} = 8' 6'' , \Delta E_{T,N} = 7' 12'' ,$$

sodann folgt aus den p. 376 angegebenen Constanten der angewandten Platte A:

$$\frac{1}{2}(q_L^2 - q_N^2) = 0,000\,076 , \frac{1}{2}(q_T^2 - q_N^2) = 0,000\,045.$$

Setzt man diese Werthe ein, so erhält man:

$$v_N - v_L = 0,002\,177 , v_T - v_N = 0,001\,905,$$

während z. B. von Rühlmann für 20° gefunden ist:

$$v_N - v_L = 0,00219 , v_T - v_N = 0,00191.$$

Man ersieht aus dieser Darlegung, dass eine Vernachlässigung der Plattenconstanten q das Resultat um 10, resp. 6 Einheiten der fünften Decimale verkleinern würde.

Mittelst der vorstehenden Dispersionswerthe in Verbindung mit dem für 21,0° interpolirten Index $v_N = 1,332\,861$ erhält man die Indices:

$$v_L^{21,0} = 1,330\,684 , v_T^{21,0} = 1,334\,766,$$

welche sich von den in den Tabellen X und XI angenommenen nur unwesentlich unterscheiden. Somit können auch diese durch Hinzufügung der letzten Columnne der v vervollständigt werden.

Um dem Leser auch über die Abhängigkeit des dem ersten Interferenzstreifen entsprechenden, direct am Kreise¹⁾ abgelesenen Winkels e von der Temperatur wenigstens einen Ueberblick zu verschaffen, dazu dürften schon die fünf folgenden Zahlen (für Natriumlicht) hinreichen:

$$\begin{array}{ccccc} t = & 19,5^\circ & 47,25^\circ & 76,8^\circ & 80,5^\circ & 94,0^\circ \\ e = & 48^\circ 35' 30'' & 48^\circ 45' 40'' & 49^\circ 2' 40'' & 49^\circ 5' 30'' & 49^\circ 15' 45''. \end{array}$$

Mittelst der letzten z. B. ergibt sich für 94,0° der Index $v = 1,319\,433$, während in Tab. IX für 94,2° der Werth $v = 1,319\,431$ verzeichnet steht.

13. Construction der Curven der Indices; Ausgleichungsrechnungen. Ein besseres Urtheil über die Qualität der gewonnenen Zahlensysteme und über den Grad ihrer Uebereinstimmung gewährt das graphische Construc-

1) Der Durchmesser desselben — nicht der Radius, wie es p. 368 heisst — beträgt 13,5 cm.

tionsverfahren. Während überdies jede einzelne Bestimmung des Winkels ϵ einen für sich abgeschlossenen, selbständigen Versuch bildet, reihen sich die mikrometrischen Ablesungen derart aneinander, dass ein einmal gemachter Fehler sich durch die ganze weitere Zahlenfolge hindurchzieht, und zu deren Controle bietet wieder die Construction der Curven das einfachste und jederzeit anwendbare Mittel.

Ich habe dieselbe in grösserem Maassstabe in der Weise ausgeführt, dass die Temperaturen als Abscissen und die Indices als Ordinaten behandelt wurden, und dass je 1° C. durch 10 mm und je eine Einheit der vierten Decimale durch 2 mm repräsentirt wurde. Die drei so gewonnenen Curven verlaufen genähert äquidistant, sie zeigen keinerlei auffallende Zickzacksprünge, und wenn sie überdies für das Intervall von 0 bis 20° durch die Rühlmann'schen Daten vervollständigt werden, so haben sie (vgl. Fig. 6, Taf. III) einen parabolischen Verlauf mit einem anscheinenden Maximum bei 0° . Charakteristisch für meine Beobachtungen ist die mit der Temperatur zunehmende Steilheit aller drei Curven, wohingegen die Rühlmann'schen Ausgleichungsrechnungen zu einem bei etwa 80° gelegenen Wendepunkte führen, der aber für die drei Farben verschoben erscheint.

Rühlmann hat für die Darstellung seiner Beobachtungen mehrere Interpolationsformeln versucht und ist schliesslich auf Grund einer Vermuthung über den Verlauf der Curve bei negativen Temperaturen bei der symmetrischen dreiconstantigen Formel:

$$v = v_0 - at^2 + bt^4$$

stehen geblieben. Die hierin vorkommenden Constanten, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, haben beispielsweise für Celsiusgrade und Natriumlicht die Werthe:

$$v_0 = 1,33374, a = 0,000\ 002\ 014\ 1, b = 0,000\ 000\ 000\ 049\ 1$$

und nehmen sämmtlich mit steigender Brechbarkeit etwas zu. Ich selber habe der Berechnung meiner Zahlen das neue, p. 356 von mir entwickelte Gesetz zu Grunde gelegt. Man findet in der weiter unten folgenden Tab. XV die auf den leeren Raum reducirten Indices n_L , n_N , n_T von 5 zu 5 Graden nach demselben berechnet und in der Columnne 5 die Diffe-

renz zwischen den (entsprechend behandelten) Angaben von Rühlmann und mir. Vergleicht man nun mittelst derselben die beiden so ausgeglichenen, also continuirlich verfließenden beiderseitigen Zahlenfolgen, so ist die Uebereinstimmung bis gegen 85° eine so gute, dass die entsprechenden Curven sich mit leichten Kräuselungen durcheinander hindurchschlängeln. Von 85° ab tritt dann eine plötzliche, scharfe Divergenz ein, und so rechtfertigt sich wohl der Schluss, dass Rühlmann's Formel noch um ein weiteres viertes Glied $-ct^6$ zu vervollständigen gewesen wäre.

14. Die Anwendung des neuen Gesetzes. Da dasselbe von der Form ist:

$$(n^2 - 1)(v - \beta) = C(1 + ae^{-kt}) = M,$$

so hat dasselbe ebenfalls vier Constanten. Sowie indess für Rühlmann der Werth v_0 beobachtet ist, so entnehme ich hier die Constante C des gasförmigen Aggregatzustandes den Messungen des Hrn. Lorenz (Kopenhagen).¹⁾ Nach Lorenz ist für Wasserdampf und Natriumlicht:

$$(n^2 - 1)v = 0,62035 = C.$$

Darnach bleiben also noch die drei Constanten β , α , k zu ermitteln übrig. Die Lösung dieser Aufgabe ist, wie ich gestehe, eine recht peinliche und mühsame gewesen, zumal da die dazu erforderlichen Gleichungen im allgemeinen ihren linearen Charakter verloren haben. Durch rationelles Probiren bin ich indess in folgender Weise zum Ziele gekommen.

Setzt man zunächst näherungsweise $\alpha = 0$ und $C = 0,62035$, so ergibt irgend ein Beobachtungspaar n_N, v den Näherungswerth $\beta = 0,203$. Sodann modificirte man diese Grösse schrittweise so lange, bis in der Gleichung:

$$\frac{M_1 - C}{M_2 - C} = e^{k(t_2 - t_1)}$$

etwa für die Beobachtungspaare in der Nähe von $t = 0, 20, 40, 60, 80$ der Exponent k sich als genügend constant erwies. Mittelst des so gewonnenen Mittelwerthes von k be-

1) Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 97. 1880.

rechnete sich schliesslich α . In dieser Weise erhielt ich das Constantensystem:

$$(I) \quad \beta = 0,20271, \quad \alpha = 0,00246, \quad k = 0,02290.$$

Dasselbe lässt sich zunächst dazu benutzen, um rückwärts für die sämtlichen beobachteten Temperaturen die Indices zu berechnen. In dieser Weise ist die sogleich zu besprechende Tabelle XII entstanden.

Was endlich die Dispersion des Wassers betrifft, so habe ich hier einfach zu constatiren, dass das schon im Jahre 1865 für den gasförmigen Aggregatzustand von mir aufgefundenen Gesetz:

$$(IV) \quad \frac{n_{\alpha}^2 - 1}{n_{\beta}^2 - 1} = \text{Const.},$$

unter α und β zwei beliebige Farben bei beliebiger gleicher Dichte verstanden, auch für den flüssigen Zustand seine Gültigkeit bewahrt. Demnach sind in unserer Hauptgleichung (III) β , α , k von der Farbe unabhängig, und ist ausschliesslich C mit derselben veränderlich. Der für letztere angestellten Rechnung zufolge ist zu setzen:

$$C_L = 0,61574, \quad C_N = 0,62035, \quad C_T = 0,62438,$$

und so lassen sich denn auch die beobachteten Indices n_L , n_T mittelst der angegebenen Constantenwerthe reproduciren.

15. Die Tabellen XII, XIII, XIV. — Hiernach ist die Einrichtung der in Rede stehenden Tabellen folgende. In der ersten Columne stehen die abgelesenen Temperaturen r , in der zweiten die in Beziehung auf den herausragenden Faden corrigirten Temperaturen t , die dritte enthält die den letzteren entsprechenden Volumina v nach Volkmann¹⁾, die vierte die beobachteten und mittelst der Tab. VI auf den leeren Raum reducirten Brechungsindices $n = v n'$, die fünfte endlich die nach obiger Formel berechneten Indices.

1) Landolt u. Börnstein, l. c. p. 33.

Tabelle XII. Berechnete Brechungsexponenten.

Wasser. Natriumlicht.

r	t	v	n beobachtet	n berechnet	δ
20,9°	20,90°	1,00196	1,33323	1,33318	+5
30,95	30,98	1,00456	1,33212	1,33211	+1
41,7	41,79	1,00844	1,33062	1,33066	-4
56,54	56,79	1,01532	1,32808	1,32812	-4
55,7	55,95	1,01491	1,32825	1,32827	-2
62,25	62,59	1,01835	1,32702	1,32703	-1
80,8	81,45	1,02988	1,32298	1,32297	+1
87,5	88,30	1,03455	1,32136	1,32137	-1
94,2	95,17	1,03952	1,31972	1,31967	+5

Tabelle XIII. Berechnete Brechungsexponenten.

Wasser. Lithiumlicht.

r	t	v	n beobachtet	n berechnet	δ
21,0°	21,00°	1,00198	1,33103	1,33100	+3
31,0	31,04	1,00457	1,32995	1,32997	-2
41,6	41,71	1,00840	1,32847	1,32852	-5
55,9	56,16	1,01500	1,32611	1,32610	+1
61,9	62,24	1,01816	1,32492	1,32496	-4
71,8	72,29	1,02402	1,32291	1,32289	+2
80,2	80,85	1,02948	1,32102	1,32100	+2
79,7	80,35	1,02916	1,32112	1,32111	+1
87,0	87,80	1,03420	1,31942	1,31938	+4
86,1	86,88	1,03356	1,31962	1,31960	+2
93,65	94,61	1,03909	1,31783	1,31772	+11

Tabelle XIV. Berechnete Brechungsexponenten.

Wasser. Thalliumlicht.

r	t	v	n beobachtet	n berechnet	δ
21,0°	21,00°	1,00198	1,33513	1,33507	+6
30,92	30,96	1,00456	1,33405	1,33403	+2
41,75	41,86	1,00846	1,33255	1,33254	+1
56,15	56,41	1,01512	1,33003	1,33006	-3
56,5	56,77	1,01532	1,32995	1,32996	-1
55,7°	55,96	1,01491	1,33006	1,33014	-8
62,2	62,54	1,01835	1,32888	1,32889	-1
73,0	73,52	1,02479	1,32660	1,32660	0
87,62	88,44	1,03465	1,32321	1,32316	+5
87,37	88,18	1,03446	1,32325	1,32324	+1

Vergleicht man die als δ aufgeführten Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung, so ist die Uebereinstimmung überall eine befriedigende, und so sind denn die Bre-

chungssexponenten des Wassers für die drei benutzten Farben nunmehr zwischen den Grenzen 0 und 95° bis auf wenige Einheiten der fünften Decimale sicher gestellt, während bei Rühlmann bisher für höhere Temperaturen noch Abweichungen bis zu 2—3 Einheiten der vierten Decimale vorkamen.

16. Die Temperaturcoefficienten des Wassers für Refraction und Dispersion. — Im Interesse der Uebersichtlichkeit habe ich nunmehr die Indices n_L , n_N , n_T von 5 zu 5° zwischen den Temperaturen 0 und 100° berechnet und die je 5° entsprechende Abnahme in den Differenzencolumnen Δ hinzugefügt. Vgl. Tab. XV.

Die mit δ überschriebenen Abweichungen zwischen Rühlmann und mir sind bereits p. 511 besprochen worden.

Tabelle XV.

Brechung des Wassers zwischen 0 und 100°.

t	n_L	Δ	δ	n_N	Δ	δ	n_T	Δ	δ
-10°	1,331 490	-32,6	"	1,333 660	-32,8	"	1,335 563	-33,0	"
- 5	1,331 816	-12,5	"	1,333 988	-12,6	"	1,335 893	-12,6	"
0	1,331 941	+ 3,0	- 3	1,334 114	+ 3,0	0	1,336 019	+ 2,9	+ 4
5	1,331 911	15,9	- 5	1,334 084	16,0	- 2	1,335 990	+ 2,9	+ 5
10	1,331 752	27,4	- 4	1,333 924	27,5	- 1	1,335 828	27,6	0
15	1,331 478	37,6	- 3	1,333 649	37,9	- 8	1,335 552	38,1	+ 4
20	1,331 102	46	0	1,333 270	46	+ 2	1,335 171	47	+ 5
25	1,330 64	54	+ 4	1,332 81	55	+ 4	1,334 70	55	+ 6
30	1,330 10	62	+ 6	1,332 26	62	+ 6	1,334 15	62	+ 5
35	1,329 48	70	+ 2	1,331 64	71	+ 6	1,333 53	71	+ 3
40	1,328 78	76	+ 8	1,330 93	76	+ 7	1,332 82	77	+ 1
45	1,328 02	82	+ 9	1,330 17	83	+ 4	1,332 05	83	- 1
50	1,327 20	87	+ 5	1,329 34	87	+ 2	1,331 22	88	- 4
55	1,326 33	93	+ 2	1,328 47	94	- 2	1,330 34	93	- 7
60	1,325 40	98	0	1,327 53	98	- 5	1,329 41	99	-13
65	1,324 42	103	- 2	1,326 55	104	- 9	1,328 42	105	-14
70	1,323 39	109	- 4	1,325 51	109	-11	1,327 37	110	-13
75	1,322 30	110	- 1	1,324 42	112	-10	1,326 27	111	- 3
80	1,321 20	115	0	1,323 30	115	- 8	1,325 16	116	- 9
85	1,320 05	119	+ 4	1,322 15	119	- 3	1,324 00	120	+ 9
90	1,318 86	124	+ 3	1,320 96	125	+ 5	1,322 80	126	+27
95	1,317 62	127	+27	1,319 71	128	+21	1,321 54	129	+54
100	1,316 35		+46	1,318 43		+44	1,320 25		+94
120	1,310 89	615	"	1,312 94	619	"	1,314 73	621	"
140	1,304 74	661	"	1,306 75	665	"	1,308 52	669	"
160	1,298 13	725	"	1,300 10	729	"	1,301 83	733	"
180	1,290 88	841	"	1,292 81	846	"	1,294 50	850	"
200	1,282 47		"	1,284 35		"	1,286 00		"

Die Tabelle beginnt mit einer versuchsweisen Berechnung einiger Indices des unter 0° künstlich erkalteten, tropfbar flüssigen Wassers unter Verwerthung der von Rossetti¹⁾ gegebenen Volumina. Doch gebe ich diese Zahlen mit aller Reserve, da eine derartige Ausdehnung der Formel theoretisch angegriffen werden könnte und genauere Versuche hierüber in Vorbereitung sind.²⁾

Was dagegen über 100° hinausliegende Temperaturen betrifft, so dürfte das besprochene Refractionsgesetz selbst sehr weit gehende Extrapolationen (die doch streng genommen nur Interpolationen sind) nicht zu scheuen brauchen. Es sind daher am Schlusse der Tabelle für fünf Temperaturen von $120-200^{\circ}$ unter Benutzung der von Hirn³⁾ ermittelten Volumina die entsprechenden Brechungsexponenten berechnet worden, und ich glaube, im nächsten Paragraphen die ungefähre Grenze für die Zuverlässigkeit dieser Zahlen fixiren zu können.

Ebenso wie in Tab. XV die Abnahme und die Temperaturcoefficienten der Refraction, so enthält die nun folgende Tab. XVI die Abnahme und Temperaturcoefficienten der Dispersion.

Die Zahlen verlaufen regelmässig, ohne wie bei Rühlmann ein Minimum, resp. Maximum zu zeigen.

1) Landolt-Börnstein, l. c. p. 34.

2) Nachträgliche Bemerkung. Diese Versuche, für welche sich das Pulfrich'sche Totalreflectometer ganz vorzüglich eignet, sind heute — 16. Nov. 1887 — soweit vorgerückt, dass ich folgendes Resultat schon mittheilen kann. Die Brechungsindices des Wassers sind zwischen 0 und -3° ziemlich constant, um von da ab, entgegen den Angaben Damien's (Landolt-Börnstein, l. c. p. 205), verhältnissmässig sehr rasch abzufallen. Hiernach wäre also thatsächlich ein Maximum vorhanden, und läge dasselbe bei etwa $-1\frac{1}{2}^{\circ}$. Vielleicht dürfte es so schon genügen, den Exponenten kt in $k(t+1,5)$ abzuändern, um der in Rede stehenden kleinen Verschiebung Rechnung zu tragen.

3) Hirn, Ann. de chim. et de phys. (4) 10. p. 32. 1867. Der Einflusss wegen ist hier vom gleichzeitigen Einfluss des benutzten hohen Druckes auf die Lichtbrechung abgesehen.

Tabelle XVI.

Dispersion des Wassers zwischen 0 und 200°.

t	$n_N - n_L$	Δ	$n_T - n_N$	Δ	$n_T - n_L$	Δ
0°	0,002 173	5	0,001 905	4	0,004 078	9
20	2 168	13	1 901	12	4 069	25
40	2 155	19	1 889	14	4 044	33
60	2 136	27	1 875	24	4 011	51
80	2 109	28	1 854	25	3 960	53
100	2 081	30	1 826	29	3 907	59
120	2 051	37	1 797	31	3 848	68
140	2 014	40	1 766	36	3 780	76
160	1 974	43	1 730	36	3 704	79
180	1 931	50	1 694	46	3 625	96
200	0,001 881		0,001 648		0,003 529	

 17. Die Molecularfunction M . Schlussresultate.

— Bei einer weiter ausgedehnten Prüfung der Function M als des Productes:

$$(n^2 - 1)(v - \beta)$$

in Beziehung auf ihre Abhängigkeit von β hat sich herausgestellt, dass es auffallender Weise für Wasser noch ein zweites ähnliches Constantensystem gibt, welches den Beobachtungen wenigstens zwischen den Grenzen 0 und 100° ebenso vollkommen genügt, wie das bisher besprochene erste. Dasselbe hat die Werthe:

$$(II) \quad \beta = 0,15999, \quad a = 0,05617, \quad k = 0,000\,937.$$

Verglichen mit dem ersten, ist hier a beträchtlich grösser, während β und k abgenommen haben. Letzteres ist bereits so klein, dass sich bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von k der Exponentialausdruck für M schreiben lässt:

$$M = C[1 + a(1 - kt)],$$

und so würde das Refractionsgesetz selber auf die in Beziehung auf t lineare Form zurückkommen:

$$(n^2 - 1)(v - \beta) = c - \gamma t,$$

deren drei Constanten in einfacher Weise zu finden wären.

Um den Unterschied des Verlaufes der nach den Constantensystemen I und II berechneten Molecularfunction M zu übersehen, habe ich die Rechnung von 20 zu 20 Grad durchgeführt.

Tabelle XVII.
Molecularfunction M ; Lorenz'scher Ausdruck.

t	$(n^2-1)(v-\beta)$ I.	Δ	$\frac{n^2-1}{n^2+2}v$	Δ	$(n^2-1)(v-\beta)$ II.	Δ
0°	0,621 872	559	0,206 347	144	0,655 192	646
20	0,621 313	354	0,206 203	92	0,654 546	635
40	0,620 959	224	0,206 111	54	0,653 911	623
60	0,620 735	141	0,206 057	26	0,653 288	612
80	0,620 594	90	0,206 031	11	0,652 676	600
100	0,620 504	57	0,206 020	2	0,652 076	589
120	0,620 447	35	0,206 018	- 5	0,651 487	578
140	0,620 412	23	0,206 023	- 9	0,650 909	568
160	0,620 389	14	0,206 032	-13	0,650 341	556
180	0,620 375	9	0,206 045	-18	0,649 785	548
200	0,620 366		0,206 063		0,649 237	
Lim.	0,620 350	—	0,206 783	—	0,620 350	

Wie sich aus den betreffenden Columnen der vorstehenden Tabelle ergibt, ist der Unterschied zwischen den aufgeführten Extremwerthen für I bei sehr starker Abnahme (Δ) nur gering, für II dagegen bei schwacher Abnahme verhältnissmässig gross. Während, wie schon erwähnt, beide Systeme zwischen 0 und 100° den mitgetheilten Beobachtungen gleich gut entsprechen, geben sie zwischen 100 und 200° etwas abweichende n . Man erhielt nämlich:

$t =$	120	140	160	180	200°
$n_I =$	1,31089	1,30474	1,29813	1,29088	1,28247
$n_{II} =$	1,31094	1,30485	1,29831	1,29117	1,28291.

Hier mag etwa der halbe Unterschied dieser Zahlen als ungefähres Maass ihrer Zuverlässigkeit gelten.

Welches der beiden Systeme I und II dem wirklichen Naturvorgange am nächsten kommt, darüber lässt sich vorläufig nicht entscheiden; während wohl die Reihe I durch ihren schärferen Abfall befriedigt, nähert sich dagegen Reihe II mehr dem Verhalten des Alkohols.

Schliesslich werde noch bemerkt, dass sich die beiden mittleren Columnen der Tabelle XVII auf den Lorenz'schen Ausdruck beziehen, und dass, wie man aus ihnen ersieht, die Annahme der Constanz desselben mit den Versuchen in Widerspruch stehen würde.

Dahingegen dürfte die hier vorgetragene neue Auffas-

sungsweise namentlich die bisher so aufklärungsbedürftige optische Anomalie des Wassers dem Verständniss wesentlich näher bringen.

18. Dispersion des Wasserdampfes. Nachdem ich das p. 513 herangezogene Dispersionsgesetz IV zunächst an Gasen geprüft und für beträchtliche Dichtigkeitsänderungen bestätigt gefunden, habe ich dasselbe alsbald auch auf Dämpfe und auf den Uebergang vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand¹⁾ in Anwendung gebracht. Da meine hierauf bezüglichen Versuche inzwischen von Mascart²⁾ und besonders von Lorenz³⁾ und Prytz⁴⁾ mit dem gleichen Erfolg wiederholt und weiter vervollständigt worden sind, so erübrigte wohl nur mehr der Nachweis, dass auch die Flüssigkeiten selber sich dem genannten Gesetze noch bei den weitestgehenden Temperaturänderungen fügen. Indem nun die gegenwärtige Arbeit diesen Nachweis zunächst für Wasser (und Alkohol) thatsächlich erbringt, erhebt sie damit den Satz von der „Constanz des Dispersionsvermögens des flüssig-gasförmigen Zustandes“ auf den Rang eines Naturgesetzes und vermehrt damit zugleich die Sicherheit, mit welcher die Dispersion der Dämpfe aus der der Flüssigkeiten zahlenmässig erschlossen werden kann.

Beispielsweise berechnen sich mittelst des von Lorenz beobachteten Brechungsindex n_N des Wasserdampfes die folgenden einander entsprechenden Werthe:

$$n_L = 1,000\ 248\ 14$$

$$n_N = 1,000\ 250\ 00$$

$$n_T = 1,000\ 251\ 62.$$

Endlich ergeben die Messungen van der Willigen's an flüssigem Wasser⁵⁾ für Wasserdampf die auf die Fraunhofer'schen Linien bezüglichen Indices:

1) Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865. Theor. Optik. p. 462 u. 486.

2) Mascart, Compt. rend. 78. p. 617 u. 679. 1874.

3) Lorenz, Vidensk. Selsk. Skrifter (5) 8. p. 205. 1859; 10. p. 485. 1875. Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.

4) Prytz, Wied. Ann. 11. p. 104. 1880.

5) van der Willigen, Arch. du Musée Teyler 1868.

$$n_A = 1,000\,246\,50$$

$$n_B = 1,000\,247\,77$$

$$n_C = 1,000\,248\,41$$

$$n_D = 1,000\,250\,00$$

$$n_E = 1,000\,251\,92$$

$$n_F = 1,000\,253\,56$$

$$n_G = 1,000\,256\,53$$

$$n_H = 1,000\,259\,00.$$

Hiermit sind denn, wie es für optisch-chemische Untersuchungen absolut erforderlich ist, die Brechungsverhältnisse des Wassers sämmtlich auf den Gaszustand reducirt.

IV. Das Refractionsvermögen des Alkohols.

19. Vorbemerkungen. Der untersuchte wasserfreie Alkohol, welcher speciell für diese Arbeit in der hiesigen Marquardt'schen Fabrik dargestellt wurde, hatte den Siedepunkt $78,4^{\circ}$. Sein specifisches Gewicht, für 0 und 20° bestimmt, betrug resp.:

$$s_0 = 0,80681, \quad s_{20} = 0,78987,$$

während beispielsweise bei 0° das specifische Gewicht für den von Kopp¹⁾ verwendeten Alkohol $0,8095$ und für den von Wüllner²⁾ benutzten $0,8133$ betrug. Nach Mendelejeff³⁾ ist $s_0 = 0,80625$. Da der Brechungsindex n_N für 20° etwa fünf Einheiten der vierten Decimale kleiner gefunden wurde, als nach den Angaben anderer (Lorenz) zu erwarten war, so war einigermassen zu befürchten, dass auch die von Kopp oder Pierre bestimmten Coëfficienten der Wärmeausdehnung nicht mehr ohne weiteres würden anwendbar sein.

Es sind daher von einem meiner Schüler einige directe volumetrische Bestimmungen ausgeführt worden. Dazu diente statt des Kopp'schen Dilatometers (Volumpyknometers) ein circa 100 ccm fassendes Geissler'sches Gewichtspyknometer, dessen Capillarrohr durch ein aufgeschliffenes, genügend weites birnförmiges Gefässchen (mit Stöpsel) verschliessbar war, und in dessen Inneres ein eingeschmolzenes, in $\frac{1}{5}^{\circ}$ getheiltes Thermometer hineinragte. Aus Versuchen in Eis und in einem bis zu über 50° erwärmten Wasserbade ergaben dann die Nettogewichte p , entsprechend der (die Ausdehnung 3β des Glases berücksichtigenden) Formel:

1) Kopp, Pogg. Ann. 72. p. 1. 1847.

2) Wüllner, Pogg. Ann. 133. p. 1. 1868.

3) Mendelejeff, Pogg. Ann. 138. p. 250. 1869.

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{p_0}{p} (1 + 3 \beta t), \quad v_0 = \frac{1}{s_0},$$

zwar mit Leichtigkeit die bezüglichen Volumina v , indess blieben leider namentlich die etwas höheren Temperaturen t wegen der Schwierigkeit ihrer genauen Correction mit einiger Unsicherheit behaftet.

Von den verschiedenen, diese Versuche darstellenden Interpolationsformeln bin ich schliesslich bei der folgenden stehen geblieben:

(I) $v = 1,24130 + 0,001\,300\,2 \cdot t + 0,000\,001\,231 \cdot t^2 + 0,000\,000\,016\,97 \cdot t^3$, während sich beispielsweise die Formel Kopp's für den gleichen Anfangszustand v_0 auf die Gestalt bringen lässt:

(II) $v = 1,24130 + 0,001\,292\,7 \cdot t + 0,000\,000\,972\,69 \cdot t^2 + 0,000\,000\,021\,87 \cdot t^3$.

Wengleich hier die beiden mittleren Coëfficienten der Reihe (I) etwas grösser, der dritte dagegen etwas kleiner ist, als in Reihe (II), so stimmen doch nach Ausweis der folgenden Tabelle XVIII die nach beiden berechneten Volumina ziemlich befriedigend überein.

Tabelle XVIII.
Ausdehnung des Alkohols.

t	v_I	v_{II}	δ
0°	1,24130	1,24130	0
19,78	1,26764	1,26742	+22
31,08	1,28342	1,28308	+34
39,89	1,29620	1,29580	+40
51,32	1,31356	1,31316	+40
61,58	1,32999	1,32970	+29
71,66	1,34703	1,34698	+5

Es gilt das der Differenzencolumne δ zufolge namentlich für die niederen und höheren Temperaturen, während für die mittleren Abweichungen bis zu vier Einheiten der vierten Decimale vorkommen.

Der Vorsicht wegen möge indess ausdrücklich constatirt werden, dass alle derartigen Differenzen die Resultate dieser Arbeit in allem Wesentlichen unbeeinflusst lassen.

20. Die Messungen an Alkohol. Erste Reihe. Während sich der oben besprochene Alkohol als Versuchsfüssigkeit in dem inneren Kasten des Refractometers befand,

war der äussere bei den Versuchen, bei denen die Temperatur bis an den Siedepunkt heran gesteigert wurde, mit Wasser, dagegen bei den Versuchen mit der Kältemischung mit gewöhnlichem Spiritus gefüllt. Die Methode war wieder die mikrometrische, und zwar bezieht sich die zunächst mitzuteilende Tabelle XIX auf die am 18. August d. J. ausgeführte Hauptversuchsreihe bei Erwärmung mittelst untergeschobenen Brenners.

Tabelle XIX.

Alkohol. Beobachtete Trommelstellung.

τ	Natriumlicht	Lithiumlicht	Thalliumlicht
19,78°	5073,0	4920,3	5219,3
26,46	4852,0	—	—
26,50	—	4702,5	4995,9
31,03	4700,3	—	—
31,10	—	4547,8	4844,0
34,35	4591,0	4439,3	4737,6
39,78	4380,9	4231,6	4527,5
44,43	4202,1	4059,4	—
44,10	—	—	4355,0
51,10	3937,5	3783,8	4071,5
55,40	3765,2	3617,6	3898,6
61,23	3532,3	3391,9	—
61,00	—	—	3684,5
66,23	3329,2	[3182,8]	3470,3
66,23	1065,4	[919,0]	1405,0
71,10	866,3	717,0	1201,1
75,75	676,6	531,6	—
75,70	—	—	1019,0

Auch hier sind die Beobachtungen bei Natrium-, Lithium- und Thalliumlicht alternierend ausgeführt, und es gelang diesmal noch besser als früher, sie — zur Vereinfachung der Rechnung — bei identischer Temperatur zu Stande zu bringen.

Als Incidenzwinkel e für das erste Maximum des Natriumlichtes wurde für die Temperatur 19,0° mittelst des Kreises gefunden:

$$e_N^I = 47^\circ 12' 30'',$$

und wurde wieder die zugehörige Dispersion unter Benutzung des Mikrometers mit möglichster Sorgfalt gemessen. Ich will indess diesmal auf die Wiedergabe der etwas umständlichen Tabellen verzichten und mich auf folgende Angaben beschränken.

Zunächst wurde, wie beim Wasser, in der p. 507 besprochenen Weise der bewegliche Faden successive auf die drei ersten Maxima eingestellt, und man erhielt in Trommeltheilen:

$$T_N - T_L = 151,4, \quad T_T - T_N = 144,4,$$

erstere Zahl als Mittel aus je sechs, letztere als Mittel aus je acht Ablesungen.

Sodann wurde unter gleichzeitiger Benutzung des festen Fadens das gelbe Maximum mit demselben durch Drehung der Luftplatte zur Deckung gebracht und der bewegliche Faden alternirend auf das rothe und grüne Maximum eingestellt. Mittelst dieses von Temperaturschwankungen mehr unabhängigen Verfahrens ergab sich:

$$T_N - T_L = 151,9, \quad T_T - T_N = 145,9$$

als Mittel aus sieben, resp. sechs Ablesungen.

21. Berechnung der Indices. Beginnen wir diesmal mit der Feststellung der drei Indices für die Ausgangstemperatur 19,78°.

Für Natriumlicht ergibt der für 19,0° beobachtete, oben mitgetheilte Incidenzwinkel $e_N^I = 47^\circ 12' 30''$ in Verbindung mit der p. 376 besprochenen Correctionsgrösse $\frac{1}{2} q_N^2 = 0,000\,488$ der angewandten Platte C zufolge Gleichung (5) den Brechungsexponenten $\nu_N^{19} = 1,362\,050$. Daraus folgt nach leichter (etwa mittelst des Wüllner'schen Temperaturcoefficienten 0,00039 auszuführender) Interpolation:

$$\nu_N^{19,78} = 1,361\,749.$$

Die beiden anderen Indices erhält man wieder mittelst Gleichung (8), wenn man darin die Mittelwerthe $T_{N,L} = 151,6$ und $T_{T,N} = 145,1$ als:

$$\Delta E_{N,L} = 6' 57'', \quad \Delta E_{T,N} = 6' 39''$$

einführt und überdies die Correctionsgrössen der Platte C:

$$\frac{1}{2} (q_L^2 - q_N^2) = 0,000\,145, \quad \frac{1}{2} (q_N^2 - q_T^2) = 0,000\,085$$

berücksichtigt. So ergeben sich die Differenzen:

$$\nu_N - \nu_L = 0,002\,065, \quad \nu_T - \nu_N = 0,001\,903,$$

Zahlen, welche bei Vernachlässigung des Platteneinflusses um nicht weniger als 20, resp. 12 Einheiten der fünften

Decimale zu klein würden. Beiläufig bemerkt, waren die wenig verschiedenen Werthe 0,002 055 und 0,001 907 mittelst des Kreises direct beobachtet worden. Demnach wird jetzt:

$$\nu_{L}^{19,78} = 1,359\,684, \quad \nu_{T}^{19,78} = 1,363\,652,$$

und lässt sich nunmehr die Umrechnung der Tabelle XIX mittelst Gleichung (9) zur Ausführung bringen.

Die so entstandenen Tabellen XX, XXI, XXII sind gegen die oben für Wasser mitgetheilten analogen Tabellen beträchtlich abgekürzt, auch dürften die hinlänglich erläuterten Ueberschriften der einzelnen Columnen zu ihrem Verständniss genügen.

Tabelle XX. Beobachtete Brechungsexponenten.

Alkohol. Natriumlicht.

τ	t	ΔE	$\Delta \nu$	ν	n
19,78°	19,78°	0' 0"	0	1,361 749	1,36212
26,46	26,49	10 8	0,002 723	1,359 025	1,35939
31,03	31,08	6 57	0,001 860	1,357 165	1,35752
34,35	34,42	5 1	0,001 338	1,355 827	1,35618
39,78	39,89	9 47	0,002 560	1,353 267	1,35361
44,43	44,59	8 11	0,002 170	1,351 097	1,35144
51,10	51,32	12 8	0,003 205	1,347 892	1,34823
55,40	55,68	7 53	0,002 071	1,345 821	1,34615
61,23	61,58	10 40	0,002 794	1,343 027	1,34335
66,23	66,67	9 19	0,002 429	1,340 598	1,34092
71,10	71,66	9 7	0,002 367	1,338 232	1,33855
75,75	76,34	8 41	0,002 245	1,335 986	1,33630

Tabelle XXI. Beobachtete Brechungsexponenten.

Alkohol. Lithiumlicht.

τ	t	ΔE	$\Delta \nu$	ν	n
19,78°	19,78°	0' 0"	0	1,359 684	1,36005
26,50	26,53	9 59	0,002 676	1,357 009	1,35737
31,10	31,15	7 5	0,001 890	1,355 118	1,35548
34,35	34,42	4 58	0,001 321	1,353 797	1,35415
39,78	39,89	9 31	0,002 526	1,351 271	1,35162
44,43	44,59	7 53	0,002 084	1,349 187	1,34953
51,10	51,32	12 38	0,003 329	1,345 858	1,34619
55,40	55,68	7 37	0,001 996	1,343 863	1,34419
61,23	61,58	10 21	0,002 703	1,341 159	1,34149
66,23	66,67	[9 35]	0,002 492	1,338 668	1,33899
71,10	71,66	9 16	0,002 399	1,336 269	1,33659
75,75	76,34	8 30	0,002 192	1,334 077	1,33439

Tabelle XXII.

Beobachtete Brechungsexponenten.

Alkohol. Thalliumlicht.

τ	t	ΔE	$\Delta \nu$	ν	n
19,78°	19,78°	0' 0"	0	1,363 652	1,36402
26,50	26,53	10 14	0,002 760	1,360 892	1,36126
31,10	31,15	6 58	0,001 871	1,359 021	1,35938
34,35	34,42	4 53	0,001 307	1,357 714	1,35807
39,78	39,89	9 38	0,002 573	1,355 141	1,35549
44,10	44,25	7 54	0,002 102	1,353 039	1,35338
51,10	51,32	13 0	0,003 441	1,349 598	1,34993
55,40	55,68	7 56	0,002 100	1,347 499	1,34783
61,00	61,35	9 49	0,002 585	1,344 914	1,34524
66,23	66,67	9 49	0,002 568	1,342 346	1,34267
71,10	71,66	9 20	0,002 441	1,339 905	1,34022
75,70	76,28	8 21	0,002 175	1,337 730	1,33804

Das Rechnungsverfahren wich nur insofern von dem früheren ab, als man die nöthigen Näherungswerthe $\sqrt{\nu^2 - 1}$ nicht mehr als bekannt voraussetzen durfte, sondern schrittweise von oben nach unten vorgehen musste.

22. Die Messungen an Alkohol. Zweite Reihe. Neben der Versuchsreihe, bei welcher die Flüssigkeit von der Zimmertemperatur an allmählich erwärmt wurde, ist am 22. August eine zweite zur Ausführung gekommen, bei welcher der Alkohol vorgängig erkaltet und sodann, sich selbst überlassen, bei der langsamen Wiederzunahme der Temperatur beobachtet wurde. Die Abkühlung bewirkte man unter Benutzung des p. 367 beschriebenen Blechkastens mittelst Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Da der Apparat für derartige Versuche noch kleiner Verbesserungen bedarf, so war die bisherige Ausführung derselben namentlich insofern schwierig, als sich das Beleuchtungsfenster (und in geringerem Grade wohl auch das Beobachtungsfenster) fortwährend mit condensirtem Wasserdampf beschlug und daher vor der Ablesung vielfach gereinigt werden musste. Infolge dieses Umstandes ist auch nur eine Reihe für Natriumlicht zu Stande gekommen.

Die gewonnenen Zahlen enthält die folgende

Tabelle XXIII. Beobachtete Brechungsexponenten.
Alkohol. Natriumlicht. Zweite Reihe.

t	t	$Tr.$	ΔE	$\Delta \nu$	ν	n
-7,9°	-7,85°	1003,5	4' 14''	0,001 156	1,372 782	1,37319
-5,0	-4,94	911,1	4 50	0,001 317	1,371 626	1,37203
-2,0	-1,92	805,5	7 37	0,002 069	1,370 309	1,37071*
+3,5	+3,48	639,3	5 0	0,001 355	1,368 240	1,36863
7,0	6,98	530,2	4 36	0,001 245	1,366 885	1,36727
10,0	9,98	429,9	4 17	0,001 157	1,365 640	1,36602
13,0	12,98	336,5	4 32	0,001 221	1,364 483	1,36486
16,0	15,96	237,4	5 14	0,001 407	1,363 262	1,36364
19,5	19,45	123,0	0 0	0	1,361 855	1,36223

In dieselbe ist ausser den sämtlichen Columnen der drei letzten Tabellen noch die mit *Tr.* überschriebene weitere aufgenommen, welche die jeweilige Trommelstellung angibt. Da die Wiedererwärmung bis zur Zimmertemperatur volle vier Stunden in Anspruch nahm, so konnte bequem der Durchgang durch die einzelnen Gradstriche des Thermometers verfolgt werden; die obige Tabelle ist daher nur ein Auszug aus den gemachten Notirungen. Bemerkt mag noch werden, dass das beobachtete erste Maximum des Natriumlichtes, welches von $-7,9^\circ$ bis 0° ein verbreitertes, verwaschenes Band bildete, von 0° ab eine schmale, schärfere Linie wurde, die indess nach der dunkeln Seite des Gesichtsfeldes hin von äusserst feinen (für gewöhnlich nicht sichtbaren), weiteren Interferenzstreifen eingefasst war. Auch diese letzteren, welche sich wohl auf ungleichförmige Dichtigkeit zurückführen lassen, störten einigermassen die Beobachtung.

Bei der Berechnung der Indices wurde der für $19,5^\circ$ durch Interpolation gewonnene Werth zu Grunde gelegt.

23. Construction der Curven. Interpolationsformeln. Die durch die vorbeschriebenen beiden Reihen gewonnenen Zahlen wurden alsbald einer dreifachen Behandlung unterworfen. Sie wurden zunächst graphisch construiert, sodann nach gewissen Interpolationsformeln und schliesslich nach dem vollständigen Refraktionsgesetze berechnet.

Behandelt man wieder t als Abscissen, n als Ordinaten,

so zeigt die gewonnene Curve den durch Fig. 6_b dargestellten Verlauf. Anfänglich zwischen den Grenzen -8° und etwa $+31^{\circ}$ erscheint dieselbe als nahezu gerade Linie, indem sich der Brechungsexponent auf der ganzen Strecke pro Grad um den nahezu constanten Betrag 0,00040.2, d. h. um ungefähr 40 Einheiten der fünften Decimale vermindert. Dieser Coëfficient steigt sodann plötzlich zwischen 31 und 34° auf 42,0 an, erreicht bei 40° den noch erheblich höheren Werth 46,2, um von da ab nach Ausweis der folgenden Zusammenstellung bis 76° nur noch mehr langsam zuzunehmen.

t	-8°	$+31$	34	40	45	50	55	60	65°
$\Delta n / \Delta t$	40,2		42,0	46,2	46,5	46,9	47,4	47,8	48,3

Die Curve der Indices besitzt also zwischen 31 und 34° eine merkliche Krümmung, nähert sich aber dann einer zweiten, sehr viel steileren geraden Linie, deren Richtung mit der der ersteren einen nicht unbeträchtlichen Winkel bildet.

Sehen wir jetzt zu, wie sich die Interpolationsformeln verhielten. Denselben wurde nach Analogie der üblichen volumetrischen Formeln die Gestalt gegeben:

$$n = n_0 - at + bt^2 - ct^3 + dt^4,$$

und da von den hierin vorkommenden Constanten n_0 aus den Beobachtungen interpolirt werden konnte, so blieben nur mehr a, b, c, d zu berechnen übrig.

Beschränkte man die Formel zunächst unter Verzichtleistung auf das letzte Glied auf eine vierconstante Reihe, so ergaben sich:

$$A. \begin{cases} n_0 = 1,37007, & \log a = 0,57214-4 \\ \log b = -0,09724-6, & \log c = -0,65744-9. \end{cases}$$

Diese Reihe erwies sich indess als absolut unbrauchbar, um die gemessenen Brechungsindices innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler zu reproduciren. In der Tabelle XXIV nämlich übersteigen die als δ_A aufgeführten Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung besonders für die niederen und mittleren Temperaturen jedes zulässige Maass.

Tabelle XXIV.

Alkohol. Interpolationsformeln.

t	δ_A	δ_B	t	δ_A	δ_B
-7,85°	—	-25	31,08°	+13	+7
-4,94	+17	-12	39,89	+14	+4
+3,48	-11	0	44,59	+10	+2
6,98	-23	+5	51,32	0	+1
9,98	-18	0	55,68	-4	0
12,98	-14	+3	61,58	-4	+4
15,96	-15	-1	66,67	-5	+6
19,78	-11	-2	71,66	-1	+3
26,49	0	0	76,34	0	-10

Indess selbst, als durch Hinzufügung eines fünften Gliedes die Constanten die Werthe erhielten:

$$B. \begin{cases} n_0 = 1,37007 \\ \log a = 0,61789 - 4, \log b = 0,22177 - 6 \\ \log c = 0,75636 - 8, \log d = 0,60481 - 10, \end{cases}$$

trat wenigstens für die beiden tiefsten Temperaturen (vgl. die mit δ_B überschriebene Columnne) noch keine genügende Besserung ein. Man darf daher wohl behaupten, dass derartige Formeln, welche sich für die Ausdehnungsverhältnisse als so praktisch bewähren, hier gar nicht am Platze sind.

24. Anwendung des vollständigen Refraktionsgesetzes. Im Anschluss an die vorstehenden Ausführungen soll zuvörderst das Resultat dieser Rechnungen mitgetheilt und dann erst die Art der Constantenermittlung besprochen werden. Beschränkt man sich auf die Beobachtungen bei Natriumlicht, so lassen sich die beiden oben beschriebenen Versuchsreihen (Tabelle XX und XXIII) in eine einzige, von $-7,85^\circ$ bis $+76,34^\circ$ reichende Gesamtreihe zusammenfassen.

Die jetzt mitzutheilende Tabelle XXV hat wieder in ihren fünf ersten Columnen die gleiche Einrichtung wie früher. Die Volumina v sind berechnet mittelst der Ausdehnungsformel I auf p. 521. Vergleicht man Beobachtung und Rechnung, so sind die Differenzen δ etwa mit Abrechnung der beiden letzten befriedigend klein, und dürften gerade diese beiden grösseren Abweichungen am Ende der

Reihe auf eine Ungenauigkeit der Volumenformel zurückzuführen sein.

Tabelle XXV. Berechnete Brechungsexponenten.
Alkohol. Natriumlicht.

t	v	n beobachtet	n berechnet	δ	$\frac{\Delta n}{\Delta t}$
-7,85°	1,23108	1,37319	1,37319	0	0,000 404
-4,94	1,23485	1,37203	1,37201	+ 2	0,000 403
-1,92	1,23879	1,37071*	1,37079	- 8	0,000 402
+3,48	1,24586	1,36863	1,36862	+ 1	0,000 400
6,98	1,25047	1,36727	1,36722	+ 5	0,000 399
9,98	1,25444	1,36602	1,36602	0	0,000 400
12,98	1,25844	1,36486	1,36482	+ 4	0,000 400
15,96	1,26245	1,36364	1,36363	+ 1	0,000 401
19,78	1,26764	1,36212	1,36210	+ 2	0,000 404
26,49	1,27692	1,35939	1,35939	0	0,000 407
31,08	1,28342	1,35752	1,35752	0	0,000 420
34,42	1,28820	1,35618	1,35612	+ 6	0,000 462
39,89	1,29620	1,35361	1,35359	+ 2	0,000 465
44,59	1,30323	1,35144	1,35141	+ 3	0,000 469
51,32	1,31356	1,34823	1,34825	- 2	0,000 474
55,68	1,32044	1,34615	1,34619	- 4	0,000 478
61,58	1,32999	1,34335	1,34337	- 2	0,000 488
66,67	1,33848	1,34092	1,34090	+ 2	0,000 488
71,66	1,34703	1,33855	1,33846	+ 9	0,000 494
76,34	1,35527	1,33630	1,33615	+15	
100	1,3994	—	1,3244	—	0,000 64
150	1,5402	—	1,2924	—	0,000 98
200	1,8330	—	1,2437	—	

Auch hier habe ich die nach den Versuchen Hirn's für 100°, 150°, 200° berechneten Indices hinzugefügt.

Die letzte Columnne enthält die den ausgeglichenen n entsprechenden Werthe des Temperaturcoefficienten $\Delta n / \Delta t$.

25. Die Constanten. Was jetzt die zu diesen Rechnungen benutzten Constanten betrifft, so handelte es sich wieder um die Ermittlung der Werthe C , β , α , k der Gleichungen I, II, III. Dieselbe war wegen des eigenthümlichen Verlaufes der Curve $n = f(t)$ besonders interessant, sie bot aber bei ihrer ersten Ausführung einige Schwierigkeiten, die nur durch Handinhandgehen von Rechnung und Construction bewältigt wurden.

Da nach Lorenz (l. c. p. 96) für Alkoholdampf die Constante:

$$C_N = 0,8475$$

beträgt, so hoffte ich, wie früher beim Wasser, durch Vernachlässigung von a zu einem erträglichen Werthe von β zu gelangen, indess der so gefundene Werth $\beta = 0,277$ erwies sich als völlig unbrauchbar. Als dann der Einfluss der Aenderungen von β näher untersucht und schliesslich die Zahl $\beta = 0,20$ in die Gleichung:

$$(n^2 - 1)(v - \beta) = M$$

eingeführt wurde, ergab sich folgendes bemerkenswerthe Resultat.

Die Molecularfunction M blieb auffallend constant zwischen den Temperaturen -8° und $+31^\circ$, um von da ab ziemlich plötzlich erst rascher und dann langsamer abzufallen. Es wurde dann auch diese Curve der M construiert; sie ist natürlich (vgl. Fig. 6_a) zwischen -8° und $+31^\circ$ eine horizontale Gerade, von da ab senkt sie sich in anfangs geradliniger, später mehr aufwärts gekrümmter Form.

Da diese Curve unverkennbar einer Exponentialcurve ähnlich sieht, so habe ich sie unter Zugrundelegung des Werthes $\beta = 0,20$ nach dem Gesetze:

$$M = C(1 + ae^{-k(t-t_0)})$$

berechnet, indem ich für t_0 als Anfangstemperatur der Senkung der Zeichnung selbst den genaueren Werth $t_0 = 33,69^\circ$ entnahm. Der Erfolg war ein recht guter. Nicht bloss zeigte sich k als hinreichend constant, sondern es war auch, wie die vorhergehende Tabelle gezeigt hat, die Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Indices eine völlig befriedigende.

Hiernach gilt denn zwischen den Grenzen $t = 33,69^\circ$ und $t = \infty$ die Formel:

$$M = C_N(1 + ae^{-k(t-t_0)})$$

mit den Constanten:

$$C_N = 0,8475, \quad t_0 = 33,69^\circ \\ \beta = 0,200, \quad a = 0,07748, \quad k = 0,002\,215$$

und zwischen den Grenzen von mindestens $t = -10^\circ$ bis $t = 33,69^\circ$ die einfachere:

$$M = C_N(1 + a) = 0,91317.$$

Die mittelst der vorstehenden Constanten ausgeglichenen Werthe von M , dieselben, welche zur Ausrechnung der Indices gedient haben, findet man in der zweiten Columnne der folgenden

Tabelle XXVI.

 Alkohol. Molecularfunction M etc.

t	$(n^2-1)(v-\beta)$	$\frac{n^2-1}{n^2-2}v$	$(n^2-1)v$	$(n-1)v$
-7,85°	0,91317	0,28060	1,0903	0,45943
-4,94	0,91317	0,28066	—	—
-1,92	0,91317	0,28073	—	—
+3,48	0,91317	0,28086	—	—
6,98	0,91317	0,28093	1,0870	0,45920
9,98	0,91317	0,28100	—	—
12,98	0,91317	0,28107	—	—
15,96	0,91317	0,28114	—	—
19,78	0,91317	0,28123	—	—
26,49	0,91317	0,28139	1,0828	0,45892
31,08	0,91317	0,28149	—	—
34,42	0,91306	0,28154	—	—
39,89	0,91227	0,28148	—	—
44,59	0,91160	0,28144	1,0769	0,45797
51,32	0,91065	0,28137	—	—
55,68	0,91005	0,28133	—	—
61,58	0,90923	0,28128	—	—
66,67	0,90851	0,28124	—	—
71,66	0,90784	0,28119	—	—
76,34	0,90722	0,28116	1,0643	0,45557
100	0,9042	0,2810	—	—
150	0,8983	0,2813	—	—
200	0,8929	0,2826	—	—
Lim	0,8475	0,2825	0,8475	0,4237

Erwähnenswerth dürfte noch der Umstand sein, dass beim Alkohol derjenige Punkt P der Curve der M (Fig. 6c), für welchen die gerade Linie links in die Exponentialcurve rechts übergeht, ein zwischen dem noch unbekannten Gefrier- und dem Siedepunkt irgendwo gelegener intermediärer Punkt ist, während man hätte erwarten können, dass, wie beim Wasser, die Anfangstemperatur t_0 mit dem Gefrierpunkt selbst zusammenfalle.¹⁾

Die drei letzten Columnen der letzten Tabelle geben noch eine Uebersicht über den Verfluss der von den älteren

1) Vgl. indess die nachträgliche Bemerkung auf p. 516.

Theorien als constant angenommenen, am Kopfe jeder Columne vermerkten Grösse.

26. Dispersion des Alkohols im flüssigen und gasförmigen Zustand. Was schliesslich die Indices der beiden anderen Farben betrifft, so gilt auch für Alkohol das Dispersionsgesetz:

$$\frac{n_a^2 - 1}{n_\beta^2 - 1} = \text{const.},$$

und so folgt, dass von den fünf Constanten β , a , k , t_0 und C die vier ersteren von der Farbe unabhängig sind, also ausschliesslich C mit derselben variirt. Statt nun den Beweis für diese Sätze, wie es oben für Wasser geschehen ist, in der Weise zu führen, dass auch die Brechungsexponenten für Lithium- und Thalliumlicht aus den Constanten selbst berechnet und mit den beobachteten Werthen verglichen würden, habe ich mich hier darauf beschränkt, für das zur Verfügung stehende Temperaturintervall von 19,78 bis 76,34° die Quotienten der gemessenen brechenden Kräfte für Rothgelb, Gelbgrün, Rothgrün zu folgender Tabelle zusammenzustellen.

Tabelle XXVII.

Dispersion des Alkohols.

t	$\frac{n_N^2 - 1}{n_L^2 - 1}$	$\frac{n_T^2 - 1}{n_N^2 - 1}$	$\frac{n_T^2 - 1}{n_L^2 - 1}$
19,78°	1,00662	1,00608	1,01274
26,51	1,00652	1,00600	1,01256
31,11	1,00664	1,00600	1,01268
34,42	1,00662	1,00597	1,01263
39,89	1,00652	1,00610	1,01266
44,59	1,00630	1,00584*	1,01218
51,32	1,00675	1,00565	1,01244
55,68	1,00655	1,00564	1,01223
61,58	1,00630	1,00593*	1,01227
66,67	1,00655	1,00588	1,01247
71,66	1,00668	1,00567	1,01239
76,34	1,00652	1,00597	1,01253
Mittel	1,00655	1,00589	1,01248

Dabei werde bemerkt, dass zunächst die zweite und dritte Columne für die in der ersten angegebenen Temperaturen berechnet wurden. Die Zahlen 26,51 und 31,11° sind Mittel-

werthe aus den einander sehr nahe liegenden Beobachtungen der Tabellen XX bis XXII. Ferner sind für die beiden mit einem * versehenen Angaben der dritten Columnne, welche sich auf die etwas abweichenden Temperaturen 44,25 und 61,35° beziehen, die zugehörigen n_N durch Interpolation gewonnen worden. Die Quotienten der vierten Columnne endlich sind das Product aus den neben ihnen stehenden der zweiten und dritten.

Ueberblickt man die Zahlen dieser Verticalcolumnen und beachtet, dass die Beobachtungsfehler der n , die ja bei der Bildung der Ausdrücke ($n^2 - 1$) um eine Decimalstelle vorrücken, hier von bedeutendem Einfluss sind, so dürfen sie wohl als befriedigend constant gelten. Am zuverlässigsten sind die Beobachtungen für Natrium- und Lithiumlicht, und in der That fällt der Mittelwerth der zweiten Columnne mit dem möglichst sorgfältig bestimmten Anfangswerthe derselben ziemlich genau zusammen. Die etwas grösseren Abweichungen für Thalliumlicht erklären sich aus der grösseren Schwierigkeit rascher und sicherer Ablesungen bei nicht völlig homogener Färbung. Demnach erhält man nunmehr:

$$C_L = 0,84198, \quad C_N = 0,84750, \quad C_T = 0,85249.$$

Mittelst unseres Dispersionsgesetzes lassen sich dann weiter auch die drei einander entsprechenden Brechungsverhältnisse des Alkoholdampfes mit voller Sicherheit angeben. Man findet:

$$\begin{aligned} n_L &= 1,000\ 867\ 22 \\ n_N &= 1,000\ 872\ 90 \\ n_T &= 1,000\ 878\ 04, \end{aligned}$$

Zahlen, deren beide ersten mit den direct von Lorenz gemessenen Werthen (1,000 863 3 und 1,000 872 9) genügend übereinstimmen. Und wenn endlich die van der Willigen'sche Reihe für den flüssigen Zustand¹⁾ herangezogen wird, so berechnet sich für die Fraunhofer'schen Linien:

$n_A = 1,000\ 862\ 57$	$n_E = 1,000\ 879\ 31$
$n_B = 1,000\ 866\ 04$	$n_F = 1,000\ 884\ 77$
$n_C = 1,000\ 867\ 87$	$n_G = 1,000\ 895\ 25$
$n_D = 1,000\ 872\ 90$	$n_H = 1,000\ 904\ 45.$

1) van der Willigen, Arch. du Musée Teyler. 1870.

Ich schliesse mit der Bemerkung, dass meine Versuche zunächst für Schwefelkohlenstoff und Aether fortgeführt und später auch auf Flüssigkeiten mit hohem Siedepunkt, wie Terpentinöl und Glycerin, ausgedehnt werden sollen.

Bonn, im October 1887.

VIII. *Ueber die durch feine Röhrchen im Kalkspath hervorgerufenen Lichtringe und die Theorie derselben; von Karl E. Franz Schmidt.*

(Hierzu Taf. V Fig. 6–10.)

Im Jahre 1844 beobachtete Brewster¹⁾ zwei weisse Lichtringe im Kalkspath, wenn er durch denselben nach einer punktförmigen Lichtquelle hinsah. Dieselben konnte er durch Neigen des Spathes bald erweitern, bald zu einem Punkte verengen. Er fand bei genauerer Betrachtung in dem betreffenden Stücke sehr feine Röhrchen und erkannte in diesen die Ursache der Erscheinung.

Drei Jahre später veröffentlichte²⁾ er weitere Details. Neben den weissen primären Ringen, deren Licht senkrecht zu einander polarisirt war, sah er noch zwei secundäre, einen vollen Kreis und einen offenen Bogen. Beide waren farbig.

Bei einer bestimmten Stellung des Spathes beobachtete Brewster ein vollkommen circulares Spectrum mit einem violetten centralen Flecke und einem rothen äusseren Ringe.

Lag die Lichtquelle zwischen Vollkreis und Bogen, so war die Farbenfolge in beiden Bildern die gleiche. Neigte Brewster den Spath so, dass beide Ringe auf derselben Seite der Lichtquelle lagen, so kehrte sich die Farbenfolge in dem Bogen um. Brewster gibt an, dass diese secundären Ringe durch doppelte Reflexion des ordinären und extraordinären Lichtes im Inneren des Krystalls hervorgerufen seien.

1) Brewster, Proc. of the reports of the British Assoc. XIV. meeting held at York Sept. 1844. L'Institut 1845. Nr. 593. p. 171.

2) Brewster, Phil. Mag. 33. p. 489. 1848.

Auch beim Beryll hat Brewster ähnliche Lichtringe beobachtet.

Diese Beobachtungen sind wenig bekannt geworden; eine eingehendere Untersuchung über das Zustandekommen der Ringe ist bis jetzt nicht gegeben worden.

Im Folgenden will ich zunächst meine eigenen Beobachtungen solcher Lichtringe mittheilen, da ich Abweichungen von Brewster's Beobachtungen¹⁾ gefunden, und im Anschluss daran eine Theorie der Erscheinung entwickeln.

A. Experimentelle Beiträge.

Die Canälchen sind ungemein zarte Gebilde; es gelang mir nicht, bei etwa 1000-facher Vergrößerung eine Anschauung über Querschnitt und Oberfläche zu gewinnen. Durch Vergleich mit der Breite eines Theilstriches (= 0,002 mm) im Ocular des Mikroskopes schätzte ich die Dicke zu 0,0006 mm.

Die Canälchen liegen — wie mir Hr. B. Hecht freundlichst mittheilte — immer²⁾ in der Durchschnittsgeraden einer Zwillingsebene mit einer anderen oder einer Zwillingsebene mit einer Spaltfläche. Letzteres war bei den Stücken der Fall, die mir zu Gebote standen. Sie verliefen parallel der langen Kante des Spaltstückes, $\alpha\beta$ Fig. 6. Bei einigen Exemplaren waren sie wenig zahlreich und regellos im Inneren vertheilt; bei einem Stücke lagen sie genau in einer Ebene und gingen von einer Spaltfläche bis zur anderen ganz durch den Spath hindurch; ihre Endpunkte markirten sich auf der natürlichen Spaltfläche $\beta\gamma\delta\epsilon$ für das unbewaffnete Auge als feine Linie MN Fig. 7.

Dieses Stück zeigte die Lichtringe ganz besonders schön, bei den anderen war die Erscheinung weit weniger ausgesprochen; je regelrechter die Röhrchen lagen, und je grösser ihre Zahl war, desto schöner trat die Erscheinung auf.

Die von mir beobachteten Lichtringe. Hielt ich

1) Die von Brewster beschriebene Erscheinung habe ich in meinem Präparate nicht auffinden können, obgleich an demselben alle Spaltflächen polirt waren.

2) Rose, Ueber die im Kalkspath vorkommenden hohlen Canäle. Physik. Abhandl. der kgl. Acad. zu Berlin 1886. p. 57 ff.

den nahe dem Auge befindlichen Krystall so gegen eine punktförmige Lichtquelle, dass das Licht denselben in der Richtung AB Fig. 6 durchheilte, so sah ich die Lichtquelle nach oben und unten senkrecht zu den Canälchen zu einem Lichtstreifen erweitert. Neigte ich nun den Krystall so, dass die Richtung der Lichtstrahlen mit CB oder DB zusammenfiel, so sah ich die Lichtquelle gleichfalls zu einem Lichtstreifen erweitert, jedoch war derselbe gekrümmt, wenn die Neigung beträchtlich wurde. Die Oeffnung des Bogens hatte eine von der Richtung der Canälchen abhängige Lage.

Bezeichnet Fig. 8: 1 die Lichtquelle, 0 den Mittelpunkt der Augenlinse, und sind a und b die Durchschnitte der Röhrenebene mit der Ebene der Zeichnung bei zwei verschiedenen Lagen des Gebildes, so zeigte die Verbindungslinie Lichtquelle-Mittelpunkt des Lichtringes (oM Fig. 10) in Richtung des Pfeiles I bei Stellung a , des Pfeiles II bei Stellung b . Die Krümmung des Bogens nahm zu, je mehr sich die Richtung der Röhrenen der Lage 0—1 näherte.

Sah ich endlich in der Richtung FG durch, so zeigten sich zunächst 2 Bilder des Lichtpunktes, und durch jedes ging ein Kreis, dessen Durchmesser ich durch Neigen des Krystalls grösser und kleiner machen konnte. Wenn die Ebene der Canälchen mit der Verticalebene zusammenfiel, so lagen beide Lichtpunkte in einer Horizontalebene e und o Fig. 9.

Hielt ich den Spath so, dass der durch e gehende Kreisbogen 1 möglichst wenig Krümmung zeigte, so lag der durch o gehende Kreisbogen 2 mit seiner concaven Seite nach I und durchschnitt 1, da er grössere Krümmung hatte. Liess ich nun durch Neigen 1 kleiner werden, so nahm auch 2 ab und wurde zunächst ein Vollkreis, der an dem der Lichtquelle gegenüberliegenden Theile des Bogens Farben zeigte, der innere Bogen war blau, der äussere roth, zwischen ihnen konnte man noch gelb und grün wahrnehmen. Die Farben sind reine Spectralfarben.

Die Radian der Kreise nahmen mit weiterem Neigen ab, die Farbenintensität zu, schliesslich wurde die Erscheinung undeutlich, und schien sich der Kreis mit der Lichtquelle zu vereinigen. Weiteres Neigen im gleichen Sinne

liess den Kreisbogen 1 sich zu einem Vollkreise ausbilden, während in o ein neuer Kreis entstand, der auch wieder Farben zeigte und jetzt seinen Mittelpunkt in II hatte (Fig. 10). Die Farbenfolge war umgekehrt wie früher, der äussere Kreis war blau, der innere roth. Mit weiterem Neigen nahm der Radius dieses Kreises zu, während jetzt der kleiner werdende Kreis 1 anfang, farbig zu werden. Die Reihenfolge der Farben von aussen nach innen war blau-roth, also auch umgekehrt wie früher bei Kreis 2. Auch dieser Kreis konnte durch weiteres Neigen mit dem Lichtpunkte vereinigt werden. Ferneres Drehen im selben Sinne erzeugte einen Kreis, dessen Mittelpunkt jetzt auch in II lag, und dessen diametral dem Punkte e gegenüberliegender Theil die Farbenfolge blau-roth von innen nach aussen zeigte. Durch weiteres Neigen nahmen die Radien von 1 und 2 mehr und mehr zu, und schliesslich sah ich nur noch Lichtbogen, deren concave Seiten nach II zeigten.

Die Untersuchung mit einem Nicol ergab, dass der durch e gehende Kreisbogen extraordinäres, der durch o gehende ordinäres Licht hatte.

Die ganze Erscheinung zeigte sich dann am deutlichsten, wenn man den Kalkspath sehr nahe an das Auge herabrachte und auf die Lichtquelle accomodirte. Schon wenige Centimeter vom Auge entfernt, verschwanden die Bogen, und man sah erleuchtete Theile der Röhrchen senkrecht zu ihrer Längsrichtung übereinander liegen.

Durch ein Präparat, das ich durch Abspalten parallel der Ebene $\beta\gamma\delta\epsilon$ von dem oben erwähnten erhielt (dessen Kante $\alpha\beta$ nur 6 mm lang war), sah ich die Lichtbogen auch. Nur wenn ich das Stück dem Auge so nahe als möglich brachte, erhielt ich Vollkreise mit den farbigen Rändern.

Ich konnte die Erscheinung auch mit einem Fernrohr betrachten; es darf aber die Objectivlinse desselben nur klein sein. Die Ringe werden am schönsten, wenn man das Fernrohr auf die Entfernung der Lichtquelle einstellt.

Auch konnte ich mit Hülfe einer Linse von 10 mm Durchmesser die Erscheinung auf einen weissen Schirm projectiren.

Ich liess einfach Sonnenlicht auf den Kalkspath fallen, stellte hinter demselben die Linse auf und senkrecht zur Richtung der Sonnenstrahlen einen weissen Schirm. Diesen brachte ich in eine solche Entfernung von der Linse, dass sie auf demselben ein scharfes Sonnenbild entwarf. Die Ringe wurden dann am schärfsten. Durch ein geeignetes Neigen des Krystalls konnte ich dann den Ringen alle möglichen gegenseitigen Lagen geben. Neigte ich die Ebene des Schirmes, so konnte ich die Kreise zu Ellipsen machen. Bei sehr starker Neigung hatten dieselben sehr grosse Excentricität; jedoch waren die Theile derselben, welche weit aus der Brennebene der Linse gerückt waren, nicht mehr so scharf wie früher.

Diese im Kalkspath beobachteten Ringe habe ich in Zusammenhang bringen können mit folgender Erscheinung. Ich bediente mich eines Gitters, das ich aus sehr feinen Nähnadeln herstellte. Da die Nadelaxen nur kleine Winkel mit den auffallenden Lichtstrahlen bilden dürfen, wenn man Vollkreise beobachten will, so befestigte ich die Nadeln nur auf einer Seite mit ihren Endpunkten an einem dünnen Holzstäbchen.

Standen die Nadelaxen senkrecht zur Verbindungslinie Auge—Lichtquelle, so sah ich durch das nahe dem Auge gehaltene Gitter einen Lichtstreif senkrecht zu den Nadeln, wie man ihn beobachtet, wenn von einem Punkte kommendes Licht durch einen Spalt gebeugt wird. Drehte ich das Gitter, sodass die Winkel zwischen jener Verbindungsgeraden und Nadelaxen klein wurden, so wurde der Lichtstreif bogenförmig gekrümmt, bei einer bestimmten Stellung sah ich dann einen vollkommen scharfen Vollkreis. Einen solchen erhielt ich auch, wenn ich nur eine Nadel anwandte, indem ich Licht in der Fig. 11 angegebenen Weise von der Cylinderfläche reflectiren liess.

Von der Länge dieser Nadel war die Grösse des Bogens unabhängig, ganz kurze Enden lieferten den gleich grossen Vollkreis mit derselben Intensität wie längere Stücke.

Bei derselben Grösse des Kreises war aber bei Anwendung von einer Nadel der Lichtbogen nicht so intensiv

hell, wie er es bei Anwendung einer grösseren Zahl von Nadeln war.

Wenn durch Neigen der Nadel ein Theil des Kreises aus dem Gesichtsfeld verschwand, so konnte man durch Bewegung des Auges die Fortsetzung des Bogens auffinden und durch passendes Verfolgen die einzelnen Theile des ganzen Kreises nacheinander in das Gesichtsfeld bringen.

Die Intensität in den einzelnen Bogentheilen nahm mit Vergrößerung der Radien der Kreise ab.

Auch diese Kreise kann man mit einem Fernrohr beobachten.

Der einzige Unterschied, der zwischen diesen und den im Kalkspath beobachteten Ringen besteht, ist der Mangel der Farben bei jenen und das Fehlen eines zweiten Bogens, schliesslich der Mangel der Polarisation.

B. Theorie.

Das Auftreten der Doppelringe beim Kalkspath, deren Licht stets senkrecht zu einander polarisirt ist, erklärt sich leicht durch die Doppelbrechung; die Farben habe ich durch die Dispersion der beiden Lichter im Kalkspath vollkommen mit der Erfahrung übereinstimmend erklären können.

Unter Berücksichtigung dieser Erwägungen und der oben beschriebenen Versuche ist es ausreichend, eine Theorie der Lichtringe zu entwickeln für ein Röhrengebilde, das mit der Lichtquelle und dem Auge im selben isotropen Medium (etwa Luft) sich befindet.

Ich will folgende geometrische Hülfsätze vorausschicken:

Satz I. Wird ein Strahl in einem Punkte einer Geraden gespiegelt, so liegt das zugehörige reflectirte Strahlenbündel auf der Oberfläche eines Kreiskegels.

Satz II. Wird das von einem weit entfernt liegenden Punkte kommende Strahlenbündel an einem System in einer Ebene liegender paralleler Geraden reflectirt, so liegen die Punkte der verschiedenen Geraden, welche Strahlen nach einem festen Punkte senden, auf einer Parabel; vorausgesetzt, dass dieser Punkt in einer Ebene liegt, welche durch den

Lichtpunkt geht und senkrecht steht zu der Ebene, welche die Geraden enthält.

Satz III. Die durch diese Parabel und den festen Punkt bestimmte Kegelfläche ist congruent mit der Fläche des Kreiskegels, welche nach Satz I der Geraden zugehört, die in einer Ebene mit dem festen Punkte und der Lichtquelle liegt.

Beweis des Satzes I.

Der Beweis ergibt sich direct aus der Eigenschaft des reflectirten Strahlenbündels mit der Ebene, welche sämtliche Normalen des spiegelnden Punktes in sich aufnimmt, den gleichen Winkel einzuschliessen, wie der einfallende Strahl.

Passend knüpfen wir hieran eine Bemerkung, die wir später benutzen werden.

Bedeutet Fig. 12: G die spiegelnde Gerade, P den lichtreflectirenden Punkt, so beschreiben wir um diesen eine Kugel, die den einfallenden Strahl in S schneide — die Ebene der Zeichnung falle mit der durch Lichtpunkt und Gerade bestimmten Ebene zusammen.

Man erkennt leicht, dass die reflectirten Strahlen auf der Kegelfläche $PS'E$ liegen, wenn $SA = S'A$ und $SA' = A'D$ gemacht sind.

Der Durchschnitt einer zu G senkrechten Ebene mit der Kegelfläche ist ein vollständig geschlossener Kreis, wenn man die Gesamtheit der reflectirten Strahlen ins Auge fasst, d. h. die Werthe ψ ¹⁾ von $-\frac{1}{2}\pi$ bis $+\frac{1}{2}\pi$ nimmt.

Der Winkel zwischen Erzeugender und Axe ist $= 90 - \varphi$.

Dreht man nun die ganze Fig. um G als Axe, so erhält man das reflectirte Strahlenbündel, das zu Strahlen gehört, welche unter dem Winkel φ aber in anderen Ebenen, die nicht auf der Zeichnungsebene zusammenfallen, liegen; der Kegel behält seine Lage im Raume bei.

Die analogen Punkte S' werden natürlich andere und andere Lagen auf dem Kreis $S'DES'$ annehmen.

Beweis des Satzes II.

Gegeben sei ein System von beliebig vielen parallelen, in einer Ebene liegenden Geraden; durch die mittelste G_m denke man eine zu dieser Ebene Senkrechte gelegt, welche

1) Die Bedeutung von ψ und φ folgt aus der Figur.

den Lichtpunkt 1 und den festen Punkt 0 in sich aufnimmt. Fig. 13.

Wir suchen für jede Gerade den Punkt p auf, welcher einen Lichtstrahl nach o reflectirt. Die Aufgabe lösen wir mit Hülfe des Fermat'schen Principes (Princip der schnellsten Ankunft).

Wir denken uns ein rechtwinkliches Coordinatensystem so gelegt, dass seine xz -Ebene die Geraden in sich aufnimmt, die z -Axe falle mit der Geraden G_m zusammen, die x -Axe stehe senkrecht zu derselben.

Bezeichnet dann r_1 die Entfernung $1p$ und r_0 die Entfernung po , so sagt jenes Princip aus:

$$\frac{d}{dt} \frac{r_1 + r_0}{v} = \frac{d}{dt} (r_1 + r_0) = 0,$$

wo v die Geschwindigkeit des Lichtes und d/dt den Differentialquotienten nach der Zeit bedeuten.

Sind $o, y_1, -z_1$ die Coordinaten des leuchtenden Punktes 1

$o, y_0, +z_0$ „ „ „ festen „ „ o ,

X, o, Z „ „ „ Punktes p ,

so hat man:

$$r_1^2 = X^2 + y_1^2 + (Z + z_1)^2,$$

$$r_0^2 = X^2 + y_0^2 + (Z - z_0)^2.$$

Das Fermat'sche Princip gibt dann die Gleichung zwischen Z und X :

$$0 = \left(\frac{Z}{z_1} + 1 \right) \left(\frac{X^2 + y_1^2}{z_1^2} + \left(\frac{Z}{z_1} + 1 \right)^2 \right)^{-1/2} \\ + \left(\frac{Z}{z_0} - 1 \right) \left(\frac{X^2 + y_0^2}{z_0^2} + \left(\frac{Z}{z_0} - 1 \right)^2 \right)^{-1/2}.$$

Entwickelt man die Wurzel unter Berücksichtigung der Grössenordnung der Glieder und führt die Multiplication aus, so erhält man bei passender Wahl des Coordinatenanfangs die Gleichung:

$$(I) \quad 0 = X^2 + Z \cdot 2 y_0 \cdot \text{ctg } \varphi^1,$$

d. h. also: die gesuchten Punkte liegen auf einer Parabel.

1) φ bezeichnet den Einfallswinkel des an G_m reflectirten Strahles.

Beweis des Satzes III.

Es lässt sich leicht zeigen, dass eine im Abstand p vom Mittelpunkt eines Kreiskegels parallel einer Tangentialebene construirte Ebene eine Parabel ausschneidet, deren Gleichung von der Form:

$$\xi^2 + \zeta \cdot 2p \cdot \operatorname{tg} \psi = 0 \text{ ist.}^1)$$

Die Zusammenstellung dieser Gleichung mit der obigen Parabelgleichung ergibt für diese einen Kreiskegel, bei dem der Winkel zwischen Erzeugender und Axe $= 90 - \varphi$ ist, d. h. also eine mit der in (I) p. 540 betrachteten congruente Kegelfläche.

Von diesen Sätzen wollen wir eine Anwendung auf das vorliegende Problem machen.

a) Der durch eine Nadel erzeugte Bogen.

Wegen der grossen Entfernung der Lichtquelle können wir das auf die Nadel fallende Lichtbündel als parallel ansehen. Wir wollen nun zunächst diejenigen Strahlen in's Auge fassen, die zu den Punkten eines Kreises gehören, den eine zur Cylinderaxe senkrechte Ebene aus seiner Oberfläche ausschneidet.

Zieht man zu allen einfallenden und reflectirten Strahlen Parallele durch den Schnittpunkt dieser Ebene mit der Cylinderaxe, so fällt die Parallele zu den auffallenden Strahlen mit SP , Fig. 12, zusammen, und die Parallelen zu den reflectirten Strahlen geben die Kegelfläche.

Die Werthe ψ . cf. Fig. 12 und p. 540, sind zu nehmen von $-\pi/2$ bis $+\pi/2$, da der Radius des obigen Durchschnittskreises gegen die Entfernung der Lichtquelle verschwindend klein ist.

Alle Punkte, die auf derselben Erzeugenden der Cylinderoberfläche liegen, senden ein paralleles Strahlenbündel auf die Augenlinse. Um nun das auf der Netzhaut entstehende Bild zu erhalten, hat man einfach den Fig. 12 gezeichneten Kegel PSE parallel zu sich selbst bis an den Mittelpunkt der Linse zu verschieben.

Der Durchschnitt seiner Oberfläche mit der Netzhaut

1) ψ = Winkel an der Spitze des Kegels.

liefert das durch die Linse entworfene Bild; also einen Kegelschnitt, und zwar einen Kreis oder eine Ellipse, die aber nur wenig vom Kreise abweichen kann, da die Netzhaut in allen Fällen fast senkrecht zur Kegelaxe steht.

Wir haben somit die Reflexion an einer Cylinderfläche zurückgeführt auf den einfacheren Fall der Reflexion an einer Geraden und wollen im Folgenden diese statt der Cylinderflächen in die Betrachtung einführen.

Man erkennt leicht, dass durch passendes Neigen der Linie G der Kreis $S'DES$, Fig. 12, grösser und kleiner gemacht werden kann, dass S' mit E zusammenfallen kann, und endlich durch geeignetes Neigen S zwischen E und B fällt, sodass der Mittelpunkt des Kreises auf der anderen Seite von SE liegt (s. p. 536).

b) Der durch beliebig viele parallel in einer Ebene liegende Nadeln erzeugte Bogen.

Für die mittelste Nadel, deren Axe mit der Lichtquelle und dem Linsencentrum in einer Ebene liegt, erhält man das Bild auf die in a) angegebene Weise.

Für eine beliebige Nadel der Gitters findet man eine Kegelfläche, die der in a) behandelten bis auf unendlich Kleines congruent ist, da die Einfallswinkel φ für das diese Nadel treffende Strahlenbündel nur unendlich wenig von dem φ der mittelsten Nadel abweicht.

Die Spitze des Kegels liegt in dem Punkte, dessen Z -Coordinate aus der Parabelgleichung I p. 541 folgt, wenn man den zugehörigen X -Werth einsetzt.

Verschiebt man den Kegel parallel zu sich selbst bis in den Mittelpunkt der Linse; so gibt der Durchschnitt seiner Oberfläche mit der Netzhaut wieder das von dieser Nadel herrührende Bild an.

Dieses Bild fällt mit dem durch die mittelste Nadel erzeugten zusammen, da alle Kegel parallel liegende Axen haben.

Die Verlängerung der von den Nadeln nach dem Linsencentrum reflectirten Strahlen liegt nach Satz III gleichfalls auf dieser Kegelfläche und schneidet die Netzhaut in einem bestimmten Punkte Σ' .

Je weiter die Nadel von der mittelsten abliegt, desto weiter rückt Σ' von Σ ab, wenn Σ der zur mittelsten Nadel gehörende analoge Punkt ist.

Die Hinzufügung anderer Nadeln zur mittelsten hat also zunächst eine Intensitätserhöhung in den Bogentheilen zur Folge.

Nun zeigt die Beobachtung, dass die Grösse der Kreise, die das Auge auf einmal zu übersehen vermag, ein Maximum erreicht für eine bestimmte Zahl von Nadeln.

Der Grund des Verschwindens eines Bogentheiles liegt darin, dass die Augenlinse von den Strahlen, die diesen Bogentheil hervorrufen, nicht mehr getroffen wird.

Fasst man die mittelste Nadel allein ins Auge, so wird für ein bestimmtes φ (Einfallswinkel) und bei einer bestimmten Stellung der Linse ein ganz bestimmter Theil des Kreises zu überblicken sein, der sich gleich weit nach beiden Seiten hin von dem oben genannten Punkt Σ erstreckt.

Da für eine andere Nadel der analoge Punkt Σ' nicht mit Σ zusammenfällt, jedoch auch bei dieser Nadel wieder die Endpunkte des Bogens gleich weit von Σ' abliegen werden, so wird der ursprüngliche Bogen durch diese Nadel vergrössert werden, und durch Hinzufügung einer genügenden Zahl von Nadeln auf beiden Seiten des Gitters kann man bis zu gewissen Grenzen den am vollen Kreise fehlenden Bogentheil ergänzen.

Besonders bemerkbar macht sich dem unbewaffneten Auge der Unterschied in den Maximis der gleichzeitig zu übersehenden Kreise beim Uebergang von einer Nadel zu einem Gitter von 4—6 Nadeln.

Die Anwendung der Betrachtungen auf das im Spath befindliche Röhrensystem hat keine Schwierigkeit. Unter Zugrundelegung der an den cylinderförmigen Nadeln gemachten ganz analogen Beobachtungen besonders der Thatsache¹⁾, dass

1) Man kann das leicht beobachten, indem man mit Hilfe eines Schirmes, in dem sich ein kleines Loch befindet, eine grössere Zahl von Röhrenchen von der Beleuchtung ausschliesst. In derselben Stellung des Auges sieht man dann bei einem grösseren Kreise nur einen Theil des Kreisbogens, wenn man den Schirm vor den Spath hält.

bei grösser werdenden Kreisen (im Kalkspath) immer mehr Röhren bei dem Zustandekommen der Lichtringe mitwirken, glaube ich den Schluss ziehen zu müssen, dass diese Röhren sehr regelrecht gestaltete kreiscylindrische¹⁾ Oberflächen haben.

Bei einer bestimmten Stellung des Spathes zum Auge und zur Lichtquelle werden dann die Werthe von φ für die beiden Wellen bestimmte, aber voneinander abweichende Werthe haben; daher müssen zwei Kreise entstehen, und ihre Grösse muss verschieden sein. Man braucht sich in dem obigen Falle, wo das Röhrengebilde in demselben Medium mit der Lichtquelle liegt, nur zwei Lichtpunkte zu denken, die ungleich entfernt von der Ebene des Röhrengebildes abliegen, man würde in diesem Falle gleichfalls zwei Lichtringe von ungleicher Grösse erhalten.

Man erkennt nach diesen Auseinandersetzungen, weshalb die Lichtringe um so schöner werden, je grösser die Zahl der Röhren ist, und je mehr Parallelismus ihre Richtungen zeigen.

Wenn man mit dem Spathe der Lichtquelle nahe kommt, bemerkt man, dass sich mehrere Lichtbögen wie Zwiebelschalen in mehr oder minder grossen Abständen neben einander lagern (Fig. 16), diese Erscheinung findet ihre Erklärung dadurch, dass in diesen Lagen des Spathes die Winkel φ nicht mehr für alle Strahlen denselben Werth haben. Ich konnte die Erscheinung sehr schön nachahmen, wenn ich bei dem Nadelgitter die einzelnen Nadeln nicht genau in eine Ebene brachte.

1) Vielleicht ist es für die Vorstellung zunächst befremdend, dass in krystallinischen Gebilden rundlich gestaltete Canälchen vorkommen sollen.

Brewster hat experimentell derartige Formenbildungen nachgewiesen. Er hat (Edinb. Journ. Nr. IX. p. 122. 1825; Pogg. Ann. 7. p. 496 ff. 1826.) die Gestalt von Höhlungen beschrieben, die er im Topas entdeckt hat. Dieselben zeigen keineswegs eine Gestalt, die sich irgendwie nach den Krystallflächen des Topases richtet.

Er sagt (Pogg. Ann. 7. p. 497. 26): „Sie sehen theilweise aus, als seien sie auf der Drehbank gedreht.“

Das Auftreten der Farben.

Die farbigen Ringe entstehen durch Brechung des Lichtes beim Uebertritt aus Luft in den Krystall. Beim Durchsetzen eines Spathes mit parallelen Grenzflächen kann sich eine Dispersion nur dann bemerklich machen, wenn durch eine Reflexion im Innern eine merkliche Aenderung der Richtung des Lichtstrahles hervorgerufen ist.

Der Theil des Bogens, der die Lichtquelle in sich aufnimmt, zeigt keine Farben. Die diesen Bogen hervorrufenden Strahlen treffen die Cylinderflächennormalen fast alle unter dem Einfallswinkel $\varphi = 90^\circ$ und durchsetzen den Spath daher seiner ganzen Länge nach in fast ungeänderter Richtung; alle Farbenstrahlen treten sonach parallel dem einfallenden Lichtstrahle aus und werden daher vom Auge in ein und demselben Punkte vereinigt, den Gesamteindruck weiss hervorrufen.

Für die weiter von dem Bilde des Lichtpunktes abliegenden Theile des Bogens weichen die zugehörigen Winkel φ immer mehr von 90° ab und es werden die verschiedenen Farben unter verschiedenen Winkeln reflectirt, daher wird in diesen Theilen des Ringes ein allmählicher Uebergang des weissen zum farbigen Lichte stattfinden, wie die Beobachtung zeigt.

Der sich anschliessende Bogen zeigt die Farben sehr ausgesprochen.

Die in Fig. 10 gezeichnete Erscheinung tritt ein, wenn das Licht im Innern reflectirt wird bei der Lage β (Fig. 14); dreht man den Spath um 180° herum, sodass aber dieselbe Fläche dem Licht gegenüber steht wie früher (Stellung α Fig. 14), so wird jetzt das extraordinäre Licht die Fig. 10 gezeichnete Farbenfolge zeigen, das ordinäre dagegen die gleiche Folge aufweisen, die in der ersten Stellung (β) das extraordinäre gehabt.

Eine ähnliche Umkehr der Folge in den Farben beobachtete ich an dem Lichte, das an Spalt- und Schlißflächen reflectirt wurde im Innern des Krystalls. Durch diese Spiegelung und zweimalige Brechung kann unter Umständen die Dispersion aufgehoben werden.

So sieht man bei einem Kalkspathprisma, dessen drei Seiten unter 60° gegen einander angeschliffen sind¹⁾, das ordinäre Bild eines Collimatorspaltes nie farbig. Das extraordinäre Bild war nur dann farblos, wenn das Licht an der der Axe parallelen Fläche gespiegelt wurde.

Das an Spaltflächen reflectirte Licht zeigt im extraordinären Spectrum eine andere Farbenfolge als das ordinäre.

Es lassen sich alle diese Erscheinungen ableiten mit Hülfe der Brechungsgesetze der beiden Wellen im Kalkspath. Zeichnet man die Durchschnitte der von Hamilton²⁾ in die Optik eingeführten Indexflächen mit den Reflexionsebenen und construirt die zu verschiedenen Einfallswinkeln gehörenden reflectirten Normalen, so erkennt man, dass bei so grossen Einfallswinkeln, wie sie für das Zustandekommen der Kreise nothwendig sind, im extraordinären Lichte eine Durchkreuzung der blauen und rothen Strahlen stattfindet; so, dass der rothe Strahl unter Winkeln aus der Fläche austritt, die der Richtung der ordinären Strahlen näher liegt, als dies beim blauen extraordinären Lichte der Fall ist; sodass also dem rothen ordinären Lichtbogen der rothe extraordinäre zunächst liegt.

Die Umkehr der Farbenfolge bei dem gleichpolarisirten Lichte bei Reflexion an Seite I und II ergibt sich ohne weiteres aus Fig. 15.

Denkt man, wie es oben geschehen, das Röhrengebilde mit Lichtquelle und Linse in demselben isotropen Medium befindlich, so erklären sich die Farben in dem reflectirten Bogen B' (Fig. 10) leicht, wenn man die durch Brechung im Krystall herbeigeführte Aenderung in der Richtung der Lichtstrahlen ersetzt durch ein Weiter- oder Näherrücken der Lichtquelle an das Röhrengebilde in einer zu diesem

1) Die eine Seite war parallel der optischen Axe angeschliffen. Man kann die Nothwendigkeit dieser Beobachtung leicht einsehen, wenn man sich das Prisma an der Seite gespiegelt denkt, an der im Innern die Reflexion stattfindet. Man erkennt dann leicht, wenn man den Gang der Strahlen im gespiegelten Prisma betrachtet, dass die verschiedenfarbigen Strahlen parallel aus der dritten Seite treten müssen.

2) Hamilton, Trans. Roy. Irish Acad. 17. p. 144. 1833.

senkrechten Ebene, wie wir es schon pag. 545 für die Erklärung der mehrfachen Ringe gethan.

Es ändern sich damit die Winkel φ und damit die Parameter und die Lage der Scheitelpunkte der Parabeln und dadurch naturgemäss die auf der Netzhaut erzeugten Bilder.

Math.-phys. Inst. d. Univ. Königsberg i. Pr., 29. Nov. 1887.

IX. Ueber die Farbenzerstreuung im Auge; von Max Wolf.

(Hiersu Taf. V Fig. 17.)

Betrachtet man einen weissen Lichtpunkt durch eine Convexlinse und ein kleines Spectroskop mit gerader Durchsicht, so sieht man ein Spectrum, das keineswegs die Gestalt einer Linie hat, sondern z. B. am einen Ende eingeschnürt ist, während es am anderen auseinander gezerzt erscheint. Die Ursache liegt darin, dass erstlich die Brennpunkte der Linse und zweitens diejenigen des Auges für verschiedenfarbige Strahlen verschiedene Entfernung von den brechenden Flächen haben.

Indem ich durch Bewegung des Objectes das Spectroskop-ocular erst scharf auf eine Farbe und dann auf eine andere einstellte, d. h. die Einschnürung von einer Farbe zur anderen wandern liess und die Verschiebung des Objectes von der ersten zur letzteren Einstellung mass, erhielt ich die Differenz der Entfernungen, in denendie betreffenden zwei Farben deutlich durch den Apparat gesehen wurden; daraus konnte ich dann die Sehweiten des Auges für die verschiedenen Farben bestimmen.

Die Untersuchung wurde folgendermassen angestellt. Als Lichtpunkt benutzte ich das auf einem kleinen Quecksilberkügelchen Q (Fig. 17) reflectirte Sonnenbildchen. Das Kügelchen sass am oberen Ende eines engen Glasröhrchens, das in einen durchbohrten Kork K gekittet war. Derselbe war mit Quecksilber gefüllt und trug unten eine Schraube S .

Durch Umdrehen dieser Schraube regelte ich die Grösse des Tröpfchens. Das Röhrchen hatte oben eine nahezu $\frac{1}{4}$ mm weite Oeffnung. Dieser kleine Apparat steckte in einem Korkrohr *R*, das in den Ocularauszug *T* eines Fernrohrs geschoben war.

Seitlich bei *F* hatte dieser Kork eine Oeffnung, durch die das Sonnenlicht von einem Heliostaten eindrang und auf das Kügelchen *Q* fiel. Korkrohr und Glasröhrchen waren mit Russ geschwärzt. Der Ocularauszug *T* war durch einen Trieb leicht in der Richtung der optischen Axe beweglich, sodass man durch Drehen des Triebes den Apparat mit dem Quecksilberkügelchen dem Ständer *G* mikrometrisch nähern konnte. Das Fernrohr war auf die Tischplatte geschraubt und diente überhaupt nur als Träger des Ocularauszuges mit dem Quecksilberapparat. Der Ständer *G* trug eine planconvexe Linse *L*, die convexe Seite dem Object zugekehrt, und einen Prismensatz *P*; dahinter kam mein Auge zu stehen. Damit das Auge eine unveränderliche Entfernung vom Spectroskopocular behielt, wurde der Kopf durch geeignete Vorrichtungen festgehalten und ausserdem durch Einvisiren zweier verschieden entfernter Objecte mit dem nicht beobachtenden Auge die Stellung controlirt.

Auf dem Ocularauszug war eine Marke angebracht, deren Verschiebung man seitlich durch ein Mikroskop mit Ocularmikrometer ablesen konnte.

Während ich mit dem einen Auge durch das Spectroskop beobachtete, fixirte ich mit dem anderen ein in bestimmter Entfernung befindliches Object von bestimmter Farbe, sodass das freie Auge und das durch das Spectroskop beobachtende stets dieselbe Accommodation behielten. Die Farbe des Objectes wurde so hergestellt, dass das freie (nicht beobachtende) Auge durch ein farbiges Glas hindurch, das hauptsächlich die Farben von der Wellenlänge der Fraunhofer'schen Linie *F* durchliess, den entfernten weissen Gegenstand fixirte.

Auf diese Weise erhielt ich für die Differenzen der Einstellung auf die verschiedenen Farben des Spectrums Werthe, die in Millimetern ausgedrückt und auf die Einstellung der

Linie *F* als Ausgangslage bezogen wurden. Die Beobachtung ist ziemlich schwierig und muss öfters wiederholt werden. Ich fand als Mittel aus 4 Beobachtungsreihen:

Fraunhofer'sche

Linie:	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
Abweich. von der Einstellung auf <i>F</i> :	+0,96	+0,86	+0,60	+0,30	±0,00	-0,49	-0,94 mm.

Dabei wurde das freie Auge auf ein in 13 m Entfernung befindliches Object der Wellenlänge *F* fixirt. Trotzdem konnte ich für die Berechnung annehmen, dass das fixirte Object sich in unendlicher Entfernung befand. Zu dieser Annahme berechnete der folgende Versuch.

Wenn mit oben beschriebenem Apparat auf eine Linie, z. B. die *H*-Linie des Spectrums, auf dem Kügelchen eingestellt wurde, während mein freies Auge auf ein Object in 35 cm Entfernung accommodirt war, also auch das durch das Spectroskop beobachtende, so ergab sich eine bestimmte Lage des Quecksilberkügelchens. Dieselbe wurde abgelesen, und deren Werth wollen wir jetzt als Ausgangswerth betrachten.

Wurde das freie Auge auf 70 cm Entfernung accommodirt und gleichzeitig wieder auf *H* eingestellt, so war zu dieser Einstellung ein Entfernen des Quecksilberkügelchens um ca. 0,3 mm erforderlich aus derjenigen Lage, die es bei Accommodation auf 35 cm einnahm.

Wurde von der Accommodationsweite 70 cm zu der auf 140 cm übergegangen, so betrug die Verschiebung des Kügelchens, die nöthig war, damit im Spectrum *H* wieder deutlich erschien, nur noch gegen 0,2 mm. Beim Uebergang von 140 cm auf 345 cm Accommodationsweite nur noch nicht ganz 0,1 mm, und von dort bis zur Accommodation auf ein unendlich entferntes Object im ganzen noch etwa 0,04 mm. Steht also das Quecksilberkügelchen in einer Entfernung vom Auge, die zu einer Accommodationsweite von 13 m gehört, so ist seine Stellung nur um einen sehr kleinen Bruchtheil von 0,04 mm von derjenigen verschieden, die einer Accommodation auf Unendlich entsprechen würde. Dasselbe Gesetz gilt für alle Farben in ähnlicher Weise. Auch ist.

nebenbei bemerkt, die Distanz der Orte des Quecksilberkügelchens bei verschiedenen Accommodationszuständen meines Auges für verschiedene Farben, sagen wir Roth A und Violett H , nahezu constant.

Aus dem Angeführten folgt, dass ich annehmen durfte, bei Beobachtung der Werthe der oben gegebenen Tabelle sei das Auge auf ein in unendlicher Entfernung befindliches Object von der Lichtart der Fraunhofer'schen Linie F accommodirt gewesen.

Das heisst: Das Auge war so beschaffen, dass der Brennpunkt der blauen Strahlen F auf der Netzhaut lag.

Dieser Accommodationszustand, also Gestalt und Lage der Augenlinse gegen die Netzhaut, wurde für die Einstellung auf alle Linien des Spectrums beibehalten.

Für die spätere Rechnung nahm ich der Einfachheit halber die Listing'sche Fläche des reducirten Auges mit dem Radius $\rho = 5,1248$ mm an.¹⁾

Es bezeichnen nun bez. für die Linse und für das Auge: p π den Objectabstand, p_1 π_1 den Bildabstand, f φ die Brennweite, r ρ den Radius, n ν den Brechungsexponenten, D die Distanz zwischen Scheitel der Listing'schen Fläche und der Linse. Die Brennweiten und Brechungsexponenten für Blau sollen durch den Index $_b$ bezeichnet werden.

Nehmen wir den Fall, dass im Spectrum die F -Linie deutlich gesehen werde. Dann müssen die Strahlen, da die Netzhaut im Brennpunkt für Blau steht, parallel auf das Auge fallen und parallel aus der Lupe ausgetreten sein, d. h. aus deren Brennpunkt für Blau hergekommen sein. Für diesen Fall ist also die Objectweite der Lupe die Brennweite für Blau, $p = f_b$.

Die Accommodationsweite beider Augen bleibe nun un geändert, und es werde z. B. das Roth im Spectrum deutlich gesehen. Es fällt jetzt ein rothes Bild in den blauen Brennpunkt im Auge. Damit dies geschehen konnte, musste das Kügelchen aus der soeben beschriebenen Einstellung von

1) Vgl. v. Helmholtz, Phys. Optik. II. Aufl. p. 90.

dem Auge um eine Strecke — sie sei Δ —, entfernt werden. Das Sonnenbildchen steht also jetzt in der Entfernung $p = f_b + \Delta$ vom Scheitel der planconvexen Linse entfernt. — Ebenso finden sich die p für alle übrigen Farben, und es sind somit die Objectabstände p vor der Linse für verschiedene Farben durch die gemessenen Differenzen und die Brennweite der Linse für Blau gegeben, wir brauchen nur die Werthe der obigen Tabelle (p. 550) zu p_b hinzuzufügen.

Wir betrachten nun das optische System, das von der Linse und der in festem Abstand davon befindlichen Listing'schen Fläche gebildet wird. Für die planconvexe Linse gilt:

$$(1) \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{p_1} = \frac{1}{f} = \frac{n-1}{r},$$

und für die Listing'sche Fläche des reduzierten Auges:

$$(2) \quad \frac{1}{\nu \pi} + \frac{1}{\pi_1} = \frac{1}{q} = \frac{\nu-1}{\nu \varrho}.$$

Aus der Formel (1) können wir sofort, da uns nach Obigem zu jeder Farbe die Objectabstände p bekannt sind, vermittelt Radius und Bechungssexponenten der Linse die Bildweiten p_1 berechnen. Der Radius der Linse wurde mit dem Ophthalmometer = 11,68 mm gefunden. Die Brechungssexponenten ihrer Glassorte, die anderweitig bekannt waren, finden sich der folgenden Tabelle beigelegt.

Haben wir mit diesen Grössen die Bildweiten p_1 berechnet, so können wir daraus unmittelbar die Objectweiten π des Auges für verschiedene Farben oder die Sehweiten finden. Denn die Beobachtung war so angestellt — es wurde nur das Quecksilberkügelchen bewegt —, dass die Distanz D zwischen Scheitel der Linse und der Listing'schen Fläche constant blieb. Dieselbe betrug 44 mm.

Die Bilder der Linse sind die Objecte für das Auge; es müssen sich also Objectweiten der Linse und Bildweiten des Auges zu D ergänzen. Auf diese Weise fand ich die folgenden Sehweiten des auf Blau in unendlicher Entfernung accommodirten Auges:

Fraunhofer'sche Linie	Schweiten des Auges em	Brechungs- exponenten d. benutzten Linse	Fraunhofer'sche Linie	Schweiten des Auges em	Brechungs- exponenten d. benutzten Linse
<i>B</i>	— 88,4	1,5262	<i>F</i>	$\mp \infty$	1,5362
<i>C</i>	— 98,8	1,5271	<i>G</i>	+ 178,2	1,5418
<i>D</i>	— 141,6	1,5298	<i>H</i>	+ 90,3	1,5468
<i>E</i>	— 268,9	1,5332			

Bis hierher ist über die Gestalt des Auges keine Voraussetzung gemacht. Erst jetzt benutzen wir die Listing'sche Fläche. Nach der angewandten Methode der Beobachtung ist π_1 , die Bildweite des Auges, constant und gleich der Brennweite des Auges für Blau; d. h. es ist:

$$\frac{1}{\pi_1} = \frac{1}{\varphi_b} = \frac{\nu_b - 1}{\nu_b \varrho}.$$

und wenn man dies in (2) einsetzt:

$$\frac{1}{\nu \pi} + \frac{\nu_b - 1}{\nu_b \varrho} = \frac{\nu - 1}{\nu \varrho},$$

woraus man erhält:

$$(3) \quad \nu = \nu_b \left(1 + \frac{\varrho}{\pi} \right).$$

Die Objectabstände π sind, wie sie die oben gegebene Tabelle gibt, sehr gross gegen ϱ und ν_b , daher wird, wenn man auch ν_b etwas fehlerhaft annimmt, $\nu - \nu_b$ doch nahezu richtig aus Formel (3) erhalten werden.

Nimmt man als Brechungsexponenten der Substanz im reducirten Auge für mittleres Licht 1,3365¹⁾, so wäre $\nu_b = 1,3410$ zu wählen. Damit ergeben sich die Differenzen der Brechungsexponenten der einzelnen Farben gegen jenen für Blau so, wie sie die folgende Tabelle darstellt. Daneben ist das Gleiche für Wasser aufgeführt, die dritte Columnne enthält die Brechungsexponenten selbst, die vierte die daraus abgeleiteten Brennweiten der Listing'schen Fläche, die fünfte die chromatischen Längenabweichungen für dieselbe.

1) v. Helmholtz, Phys. Optik. II. Aufl. p. 90 u. 140.

Linie	$\nu - \nu_b$ Auge	$\nu - \nu_b$ Wasser	ν Auge	q Auge	$q - q_b$ Auge
				mm	mm
B	0,0078	0,0069	1,3332	20,50	+0,35
C	0,0069	0,0061	1,3341	20,47	+0,32
D	0,0049	0,0042	1,3361	20,37	+0,22
E	0,0026	0,0019	1,3384	20,27	+0,12
F	0,0000	0,0000	1,3410	20,15	$\pm 0,00$
G	0,0039	0,0035	1,3449	19,99	-0,16
H	0,0076	0,0094	1,3486	19,83	-0,32

Daraus ist ersichtlich, dass die Dispersion im reducirten Auge grösser als im Wasser ist.

Heidelberg, Phys. Inst., November 1887.

X. Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion einer activen Substanz, und über einen Fall von anomaler Dispersion;

G. H. von Wyss.

(Hierzu Taf. V Fig. 18—20.)

In den Jahren 1845 und 1846 veröffentlichten Fizeau und Foucault¹⁾ einerseits und Broch²⁾ andererseits ein Verfahren, um das Drehungsvermögen einer activen Substanz für Strahlen von verschiedener Wellenlänge zu bestimmen. Nach dieser Methode durchlaufen die Sonnenstrahlen der Reihe nach ein polarisirendes Nicol, die active Substanz, ein analysirendes Nicol und schliesslich ein Spectrometer mit Collimator, Prisma und Fernrohr. Das entstehende Spectrum enthält neben den Fraunhofer'schen Linien noch einen schwarzen Absorptionsstreifen, welcher den beim Durchgang durch den Analysator ausgelöschten Strahlen entspricht, und welcher bei der Drehung des letzteren das Spectrum durchwandert. Um nun das Drehungsvermögen der Substanz für irgend eine Wellenlänge zu bestimmen, welche mit einer Fraunhofer'schen Linie correspondirt, dreht man den Analysator so lange, bis die Mitte des Streifens im Fadenkreuze

1) Fizeau et Foucault, Compt. rend. **21**. p. 1155. 1845.

2) Broch, Dove's Repert. d. Phys. **7**. p. 113. 1846.

des Fernrohres erscheint, das vorher natürlich auf die betreffende Linie eingestellt war.

Nach diesem Verfahren sind fast alle bisherigen Untersuchungen auf dem Gebiete der Rotationsdispersion ausgeführt worden, wie diejenigen von G. Wiedemann¹⁾, Arndtsen²⁾, Gernez³⁾, Stefan⁴⁾, Soret und Sarasin⁵⁾, Nasini⁶⁾ und anderen.

Die Genauigkeit der Methode leidet aber an dem Umstande, dass die Einstellung des Fadenkreuzes auf die Mitte des Absorptionsstreifens erhebliche Schwierigkeiten darbietet, da derselbe keine scharf begrenzten Ränder hat. Die Ungenauigkeit nimmt zu, wenn die Rotationswinkel und die Dispersion klein sind, weil in diesem Falle der Halbschatten, der den Streifen auf beiden Seiten begleitet, breiter wird. So erreichte Gernez für einen Winkel von 23° eine Genauigkeit von $\frac{1}{200}$, während bei den Messungen von Arndtsen, in denen der Winkel kleiner ist als $\frac{1}{10}^{\circ}$, die Unsicherheit des Resultates $\frac{1}{7}$ und noch mehr beträgt. Nun gewähren unsere heutigen Polarisationsinstrumente, die Halbschattenapparate mit Lippich'schem Polarisator eine weit höhere Genauigkeit, und schien es mir daher wünschenswerth zu untersuchen, ob sich dieselben nicht auch dazu verwenden lassen, das Dispersionsvermögen einer Substanz zu bestimmen. Im Verlauf meiner Versuche bot sich mir ein Fall von anomaler Dispersion dar, welcher wohl einiges Interesse erregen dürfte. Ich erlaube mir daher, im Folgenden die Resultate meiner Arbeit mitzuthemen.

Methode.

Der Polarisationsapparat, den ich zu meinen Messungen benutzte, war ein Halbschattenapparat mit Lippich'schem Polarisator, derselbe, dessen sich Köpsel⁷⁾ bediente zur

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 82. p. 215. 1851.

2) Arndtsen, Ann. de chim. et de phys. (3) 54. p. 403. 1858.

3) Gernez, Ann. de l'école norm. 1. p. 1. 1864.

4) Stefan, Wien. Ber. (2) 50. p. 88. 1864.

5) Soret u. Sarasin, Compt. rend. 81. p. 610. 1875.

6) Nasini, Atti dei lincei. (3) 13. p. 129. 1882.

7) Köpsel, Wied. Ann. 26. p. 456. 1885.

Bestimmung der Constanten des Schwefelkohlenstoffes für die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Natriumlichtes. Da sich an der citirten Stelle eine genaue Beschreibung des Apparates vorfindet, halte ich eine abermalige Schilderung desselben für überflüssig, und begnüge ich mich, auf jene Arbeit hinzuweisen. Das Princip des Apparates lässt sich übrigens leicht aus Fig. 18 ersehen, in welcher G und G' die beiden Glan'schen Prismen des Polarisators, G'' dasjenige des Analysators, F das Beobachtungsfernrohr und R die Flüssigkeitssäule bezeichnet.

Eine der Grundbedingungen für die Benutzung der Halbschattenpolarimeter ist, dass die Lichtstrahlen, die ins Auge des Beobachters gelangen, einfarbig seien. Die Einstellung des Analysators auf gleiche Helligkeit, resp. gleiche Dunkelheit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes kann nur dann mit Genauigkeit gefunden werden, wenn dieselben überall den gleichen Farbenton besitzen. Um dies zu erreichen, kann man entweder vor das Ocular des Fernrohres F farbige Absorptionsgläser halten oder nur monochromatisches Licht in das Polarimeter eintreten lassen. Durch einzelne farbige Gläser dringt immer Licht von mehr als einer Wellenlänge durch, und eine Combination von mehreren Gläsern, welche wirklich monochromatisches Licht durchlässt, hätte die Helligkeit des Gesichtsfeldes zu stark beeinträchtigt. Ich entschied mich daher für die zweite Methode.

Es boten sich da zwei Möglichkeiten dar. Als Lichtquellen konnte ich glühende Dämpfe anwenden, in erster Linie eine Natriumflamme. Allein neben dieser wäre die Auswahl an monochromatischen, und dabei doch intensiven und längere Zeit andauernden Flammen beschränkt gewesen. Ich zog es daher vor, eine kräftige weisse Lichtquelle zu benutzen, und deren Strahlen vor ihrem Eintritt ins Polarimeter durch ein Prisma in ein Spectrum zu zerstreuen. Damit hatte ich es in der Hand, die Wellenlänge der Strahlen, für welche der Drehungswinkel bestimmt werden sollte, leicht nach Belieben zu variiren, und dabei jede dem sichtbaren Spectrum angehörige Wellenlänge zu benutzen.

Als Lichtquelle diente mir anfänglich eine von F. Schmidt

und Haensch in Berlin construirte Zirkonlampe. Ich fand aber, dass das von dem weissglühenden Zirkon ausgesandte Licht zu schwach sei für meine Messungen, und arbeitete in der Folge ausschliesslich mit Sonnenlicht. Die Sonnenstrahlen erhielten durch einen, ebenfalls von F. Schmidt und Haensch construirten Heliostat eine horizontale Richtung und wurden nach ihrem Eintritt ins Arbeitszimmer von einer biconvexen 14zölligen Linse *C* in deren Brennpunkte vereinigt, der auf den Spalt *A* eines Spectrometers fiel. Die Anordnung dieser, sowie der im weiteren beschriebenen Apparate ist aus der Fig. 18 ersichtlich.

Zur prismatischen Zerstreuung des weissen Lichtes bediente ich mich eines Spectrometers (verfertigt von Steinheil in München), welches möglichst genau justirt war. Nachdem ich zuerst mit Hülfe des auf unendlich eingestellten Fernrohres *a* den Collimators spalt *B* in die Brennweite der Collimatorlinse *B'* gebracht hatte, wurden nach dem gewöhnlichen Verfahren die Axen des Fernrohres *a* und des Collimatorrohres *b*, sowie die Ebene des Prismenstückchens senkrecht zur Drehaxe des Spectrometers gerichtet, dem Prisma die Stellung der minimalen Ablenkung gegeben und der ganze Apparat so orientirt, dass die Axe des Collimatorrohres mit derjenigen des Polarimeters zusammenfiel, und der Spalt *B* dem Polarisator zugekehrt war. An die Stelle des im Fernrohr *a* befindlichen Oculares setzte ich sodann einen zweiten Spalt *A*, so, dass er sich genau in der Brennweite der Fernrohrlinse *A'* befand. Es liess sich das leicht controliren. Beleuchtete ich nämlich den Spalt *B* durch eine Natriumflamme, so entwarf die Linse *A'* in ihrer Brennweite ein Bild desselben. Der Auszug des Fernrohres wurde dann so eingestellt, dass der Spalt *A* und das Bild von *B*, beide durch eine Lupe betrachtet, keine Parallaxe zeigten. Liess ich nun umgekehrt auf *A* das von der Linse *C* erzeugte Sonnenbild fallen, so erhielt ich in der Ebene von *B* ein Spectrum. Das Fernrohr *a* war drehbar, der Collimator *b* dagegen fest mit der Drehaxe des Spectrometers verbunden. Ich konnte daher jede beliebige Partie des Spectrums mit dem Spalte *B* zusammenfallen lassen, ohne dass die Richtung

der austretenden Strahlen geändert wurde, vorausgesetzt natürlich, dass der Brennpunkt der Linse *C* immer auf den Spalt *A* fiel. Die beiden Spalten hatten eine Breite von je einem halben Millimeter.

Es musste nun dafür gesorgt werden, dass alle aus dem Spectrometer divergirend austretenden Strahlen den Polarisator durchdringen und durch das Fernrohr *F* ins Auge des Beobachters gelangen. Dieser sieht in diesem Falle nicht die durch den Spalt *B* gebildete schmale Lichtlinie, sondern die breite, dem Polarimeter zugekehrte, helle Prismenfläche, wodurch dieselbe Wirkung erzielt wird, wie wenn sich eine breite, ausgedehnte Lichtquelle direct vor dem Polarimeter befindet. Um die von einer solchen Lichtquelle ausgesandten Strahlen parallel zu richten, ist gewöhnlich vor dem Polarisator ein Linsensystem angebracht. (Köpsel bezeichnet dasselbe in seiner oben citirten Arbeit mit *LL*.) An dessen Stelle setzte ich eine einfache biconvexe Linse *D* und gab derselben eine solche Lage, dass sie ein Bild des Spaltes *B* auf der Objectivlinse des Fernrohres *F* entwarf. Um diesen Ort zu finden, verfuhr ich folgendermassen.

Nachdem das Ocular des Fernrohres so eingestellt war, dass die dem Beobachter zugekehrte Kante des Glan'schen Prismas *G'* im Gesichtsfelde als scharfe dunkle Linie erschien, wurde der Polarisator entfernt und die Linse *D* in diejenige Lage gebracht, bei welcher die leuchtende Prismenfläche im Fernrohre deutlich und in ihrer ganzen Breite sichtbar wurde. Nach vielen Versuchen fand ich, dass eine Linse von 20 cm Brennweite, in einer Entfernung von 21,5 cm vom Spalte *B* aufgestellt, meinem Zwecke am besten entsprach. Die Linse wurde dann mittelst einer Fassung an ein Messingrohr angeschraubt, das sich über den Polarisator schieben liess, der letztere wieder eingesetzt, und nun das Rohr so weit herausgezogen, dass die Linse den gewünschten Abstand vom Spalte hatte. So erhielt ich im Fernrohre ein in seiner ganzen Ausdehnung beleuchtetes Gesichtsfeld, dessen beide Hälften durch Drehung des Analysators abwechselnd verdunkelt wurden. Die Empfindlichkeit der Einstellung auf gleiche Dunkelheit konnte variirt werden durch Aenderung des Winkels, wel-

chen die Hauptschnittebenen der beiden Prismen G und G' miteinander bilden. Bei meinen Versuchen hatte dieser Winkel eine Grösse von 5° .

Um nun ein Urtheil zu haben über die Wellenlänge der Strahlen, für welche ich den Rotationswinkel bestimmen wollte, graduirte ich das Spectrometer. Ich beleuchtete den Spalt B durch Natrium- und Lithiumlicht und glühenden Wasserstoff und drehte das Rohr a so, dass das Bild des beleuchteten Spaltes mit dem Spalte A zusammenfiel, was sich mit Hülfe einer Lupe leicht verificiren liess. Aus den am Theilkreise abgelesenen Ablenkungswinkeln und dem brechenden Winkel des Prismas, der $= 59^\circ 31' 46''$ war, erhielt ich für die 4 Wellenlängen von Na, Li, H_α , H_β die resp. Brechungsexponenten des Prismas. Diese 8 Elemente genügen aber zur Berechnung der 3 Constanten der Cauchy'schen Formel:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}.$$

mit deren Hülfe ich dann rückwärts für jeden beliebigen Ablenkungswinkel die entsprechende Wellenlänge bestimmen konnte. Ich habe für die Wellenlängen von Li, H_α , Na, H_β die Thalén'schen Zahlen¹⁾ gewählt, und so für die Constanten A , B , C die Werthe erhalten:

$$A = 2,63326 \quad B = 2,8894 \times 10^{-8} \quad C = 7,501 \times 10^{-16}.$$

In der Folge benutzte ich zu meinen Messungen Strahlen, deren Ablenkungswinkel sich je um $10'$ unterscheiden. Ich bezeichne die entsprechenden Wellenlängen mit den Indices 1....12.

Das Spectrometer wurde zweimal graduirte, vor und nach den definitiven Messungen. Es zeigte sich, dass sich der Nullpunkt des Theilkreises mit der Zeit etwas verschoben hatte, sodass den unverändert gebliebenen Einstellungen 1....12 am Ende der Messungen nicht mehr dieselben Wellenlängen entsprachen, wie am Anfang.

1) Kayser, Spectralanalyse p. 343 u. ff.

$\lambda_{Li} = 670,5 \mu\mu$; $\lambda_{H_\alpha} = 656,2$; $\lambda_{Na} = 589,5$; $\lambda_{H_\beta} = 486,1$.

In der Tabelle 1 enthalten die 1. und 2. Columnne die zusammengehörigen Brechungsexponenten und Wellenlängen der ersten Graduirung n' und λ' , die 3. und 4. diejenigen der zweiten n'' und λ'' , und die 5. endlich die aus den Wellenlängen λ' und λ'' berechneten Mittelwerthe λ , welche ich meinen Rechnungen zu Grunde legte. Einerseits darf ich annehmen, dass sich der Nullpunkt gleichmässig verschoben habe, wofür der Umstand spricht, dass Bestimmungen, welche ich während der Voruntersuchungen machte, ebenfalls eine, und zwar eine gleichgerichtete Verschiebung ergeben; und andererseits war der Spalt B nicht so eng, dass die Wellenlängen der austretenden Strahlen sich um weniger als um $\frac{1}{100}$ von einander unterscheiden. Die in der Tabelle enthaltenen Werthe von λ' , λ'' und λ sind in $\mu\mu$ (Milliontel Millimeter) angegeben.

Tabelle 1.

	n'	λ'	n''	λ''	λ
1.	1,64431	659,1	1,64402	663,4	661,2
2.	64600	635,9	64571	639,7	637,8
3.	64769	615,1	64739	618,5	616,8
4.	64937	596,4	64908	599,5	598,0
5.	65105	579,4	65076	582,3	580,8
6.	65273	564,0	65244	566,6	565,3
7.	65440	549,8	65411	552,2	551,0
8.	65607	536,8	65578	539,0	537,9
9.	65774	524,7	65745	526,7	525,7
10.	65940	513,6	65911	515,3	514,5
11.	66106	503,1	66077	504,9	504,0
12.	66271	493,4	66243	495,3	494,4

Zwischen der Linse D und dem Spalte B war eine im Innern geschwärzte Pappröhre angebracht zur Abhaltung von seitlich einfallenden Strahlen. Dessenungeachtet, und trotzdem ich auch die Röhren des Spectrometers und die Kanten der Spalten geschwärzt, und den ganzen Spectralapparat mit einem schwarzen wollenen Tuche bedeckt hatte, zeigte sich im Verlaufe der Untersuchungen, dass noch eine kleine Menge diffuses, weisses Licht ins Polarimeter gelangte. Bei kleinen Rotationswinkeln und geringer Dispersion übte dasselbe keinen störenden Einfluss auf die Messungen aus, wohl aber bei grossen. Hatte ich nämlich für gelbes Licht

und bei einem Winkel von 180° den Analysator auf gleiche Dunkelheit eingestellt, so bildete die jetzige Lage der Hauptschnittebene des Prismas G'' mit denjenigen, welche den rothen und blauen Strahlen entsprachen, Winkel von 50° . Infolge dessen waren diese Strahlen des diffusen, weissen Lichtes noch kräftig genug, um die eine Hälfte des Gesichtsfeldes roth, die andere blau zu färben, wodurch natürlich eine genaue Einstellung schwierig wurde. Immerhin erreichte ich nach einiger Uebung, dass das Mittel aus fünf Ablesungen nur mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\frac{3}{1000}$ behaftet war. Für Wellenlängen dagegen, die unter 514 und über 640μ liegen, wurden bei so grossen Winkeln die Einstellungen unmöglich, da in diesen Fällen das Gesichtsfeld infolge der nicht geschwächten gelben Strahlen des diffusen Lichtes intensiv gelb erschien, und so sich jeder Helligkeitsunterschied verwischte. Diesen Uebelstand hätte ich durch eine weitere Reinigung des aus dem Spectrometer austretenden Lichtes vermindern können. Die Anwendung von Absorptionsgläsern schien mir aber, wie ich früher schon bemerkte, unzumässig, und eine weitere prismatische Zerstreuung der Strahlen liess sich aus verschiedenen Gründen nicht durchführen. Ich begnügte mich daher mit dem einen Prisma und Spectrometer und beschränkte mich auf den durch die oben angeführten Wellenlängen begrenzten Theil des Spectrums, wenn es sich um grosse Rotationswinkel und grosse Dispersion handelte. Waren dagegen diese Grössen klein, so lagen die Grenzen des benutzbaren Spectrums über 660 und unter 493μ .

Die active Flüssigkeit befand sich in einer Glasröhre, die an den beiden Enden durch planparallele Glasplatten verschlossen wurde. Ich habe vorher untersucht, ob diese Deckgläser keine polarisirende Wirkung ausübten, fand aber, dass die Nulllage des Analysators dieselbe blieb, ob die mit Luft gefüllte Röhre offen oder durch die Glasplatten verschlossen war. Die Ablesungen am Theilkreise des Analysators wurden stets an zwei diametral entgegengesetzten Stellen mit Nonius und Lupe gemacht. Als massgebend betrachtete ich dann das Mittel aus je zwei zusammengehöri-

gen Ablesungen. Die im Folgenden angeführten Drehungswinkel sind, wenn nichts anderes bemerkt ist, reducirt und geben das specifische Drehungsvermögen der Substanz an, d. h. das Drehungsvermögen einer Flüssigkeitsschicht von 1 cm Länge, dividirt durch die Dichte der Flüssigkeit. Den direct abgelesenen Drehungswinkel bezeichne ich mit α , den entsprechenden reducirten mit $[\alpha]$.

Die Röhre hatte eine Länge von 1001,5 mm, welche Grösse mit Hülfe eines Kathetometers leicht bis auf $\frac{1}{10000}$ ihres Werthes gemessen werden konnte. Die Dichte der Flüssigkeit wurde nach der gewöhnlichen Methode mittelst eines einfachen Pyknometers bestimmt. Sämmtliche Messungen machte ich bei Zimmertemperatur, welche im Laufe der Untersuchungen nur um 2 bis 3 Grade variirte. Zum Schutze gegen grosse Temperaturschwankungen während kurzer Zeit war die Röhre mit einer dicken Schicht Watte umhüllt.

Anomale Dispersion.

Als active Flüssigkeit, für welche ich die Rotationsdispersion bestimmen wollte, hatte ich Terpentinöl gewählt. Dasselbe war von J. G. Riedel in Berlin bezogen und sorgfältig destillirt worden. Es war linksdrehend und ergab für die Wellenlänge $\lambda = 661$ ein specifisches Drehungsvermögen von $3,0815^\circ$, also eine ungewöhnlich schwache Rotation. Mit abnehmender Wellenlänge nahm der Winkel langsam zu, bis er für die Wellenlänge $\lambda = 565$ einen Maximalwerth von $3,3688^\circ$ erreichte. Von da an nahm er wieder ab, je mehr ich den Spalt *B* nach dem blauen Ende des Spectrums rücken liess, sodass der Wellenlänge $\lambda = 494$ nur noch ein Winkel von $2,9976^\circ$ entsprach. Für jeden Werth von λ wurden fünf Ablesungen gemacht. Vor und nach der Messungsreihe bestimmte ich die Lage des Nullpunktes ebenfalls aus je fünf Ablesungen. Das Mittel der beiden Bestimmungen legte ich der Berechnung der Winkel zu Grunde. Ich gebe die Messungsreihe in der Tabelle 2 in extenso wieder. Die erste Zeile enthält die Wellenlängen, die zweite bis sechste die Winkel α , wie sie die fünf Ab-

lesungen ergeben, die siebente und achte die jeweiligen Mittelwerthe α_m und deren wahrscheinliche Fehler $\Delta\alpha$, und endlich die neunte Zeile die reducirten Winkel $[\alpha]$. Der wahrscheinliche Fehler bleibt unter $1/1000$, ein Resultat, das sehr befriedigend zu nennen ist.

Tabelle 2.

λ	661,2	637,8	616,8	598,0	580,8	565,3
α	26,696	27,531	28,206	28,816	29,216	29,331
	766	561	281	876	186	411
	731	566	216	821	276	366
	721	576	281	901	201	356
	766	516	316	861	206	376
α_m	26,736	27,550	28,260	28,855	29,217	29,368
$\Delta\alpha$	$\pm 0,014$	$\pm 0,011$	$\pm 0,021$	$\pm 0,016$	$\pm 0,016$	$\pm 0,013$
$[\alpha]$	3,0815	3,1766	3,2583	3,3270	3,3688	3,3861

λ	551,0	537,9	525,7	514,5	504,0	494,4
α	29,276	29,086	28,496	27,956	27,011	25,986
	301	091	521	941	081	26,066
	316	061	536	941	046	25,976
	286	091	566	961	021	976
	296	086	551	986	086	986
α_m	29,295	29,083	28,534	27,957	27,049	25,998
$\Delta\alpha$	$\pm 0,007$	$\pm 0,006$	$\pm 0,012$	$\pm 0,008$	$\pm 0,015$	$\pm 0,017$
$[\alpha]$	3,3777	3,3533	3,2900	3,2234	3,1188	2,9976

Drei weitere Versuchsreihen lieferten dasselbe Ergebniss, wie sich aus der Tabelle 3 sehen lässt. Die römischen Zahlen bezeichnen die vier Messungsreihen mit Einschluss der in der Tabelle 2 angeführten. Die erste Zeile enthält wiederum die Wellenlängen, die zweite bis fünfte die reducirten Winkel, als Mittel aus je fünf Bestimmungen. Die sechste die aus den vier Versuchsreihen resultirenden Mittelwerthe. In den Zeilen 7—10 sind die Dispersionsverhältnisse angegeben, d. h. die Verhältnisse (α_n/α_1) der einzelnen Winkel zum ersten der Reihe, welcher der Wellenlänge $\lambda = 661,2$ entspricht, und in der elften Zeile endlich die bezüglichen Mittelwerthe.

Tabelle 3.

λ	661,2	637,8	616,8	598,0	580,8	565,3	
$[\alpha]$	I	3,0815	3,1766	3,2583	3,3270	3,3688	3,3861
	II	0823	1774	2547	3173	3558	3780
	III	0747	1734	2575	3148	3560	3793
	IV	0638	1580	2438	3074	3473	3688
	Mittel	3,0756	3,1713	3,2536	3,3166	3,3570	3,3766
$[\alpha_n]$	I	1,	1,0309	1,0574	1,0797	1,0932	1,0991
	II	1,	0309	0559	0762	0887	0959
	III	1,	0321	0594	0781	0915	0971
	IV	1,	0307	0587	0795	0925	0995
	Mittel	1,	1,0312	1,0579	1,0784	1,0915	1,0979

λ	551,0	537,9	525,7	514,5	504,0	494,4	
$[\alpha]$	I	3,3777	3,3593	3,2900	3,2234	3,1188	2,9976
	II	3666	3396	2790	2066	1047	9893
	III	3668	3375	2816	1997	1030	9815
	IV	3651	3288	2771	2070	1049	9720
	Mittel	3,3691	3,3398	3,2819	3,2092	3,1079	2,9851
$[\alpha_n]$	I	1,0961	1,0882	1,0677	1,0460	1,0121	0,97277
	II	0922	0835	0638	0403	0073	96983
	III	0950	0855	0673	0407	0092	96969
	IV	0983	0865	0696	0467	0134	97004
	Mittel	1,0954	1,0859	1,0671	1,0434	1,0105	0,97058

Die vier Messungsreihen wurden an verschiedenen Tagen ausgeführt. Da mit der Zeit etwas Terpentinöl verdunstete und sich dadurch in der Röhre eine Luftblase bildete, wurde an jedem Tage die Röhre wieder aufgefüllt. Die absoluten Werthe der Winkel nehmen im Durchschnitt langsam ab von Reihe zu Reihe. Dagegen bleiben die Dispersionsverhältnisse constant und stimmen unter einander bis auf $\frac{6}{1000}$ überein. Trägt man die Wellenlängen als Abscissen, die Rotationswinkel als Ordinaten auf (wobei diese letzteren als negativ angesehen werden, wenn die Substanz linksdrehend ist), so erhält man vier parabolische Curven, welche genau den gleichen Verlauf zeigen. Das Maximum liegt immer an derselben Stelle, bei der Wellenlänge $\lambda = 565,3$. Die Curve aa' in Fig. 19 ist diejenige, welche den Mittelwerthen entspricht. Fig. 20 stellt dieselbe Curve dar, nur sind in ihr die Richtungen der positiven und negativen Ordinatenachsen mit einander vertauscht, und der Maassstab für die Ordinaten vierzigmal grösser als in Fig. 19.

Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, dass das Terpentinöl eine anomale Dispersion besass; denn in der Regel nimmt das Drehungsvermögen mit abnehmender Wellenlänge continuirlich zu.

Biot hat bekanntlich zuerst die Fundamentalgesetze der Rotationspolarisation aufgestellt, darunter ein Dispersionsgesetz, nach welchem das Drehungsvermögen umgekehrt proportional ist dem Quadrate der Wellenlänge. Er fand aber auch in der Weinsäure eine Substanz, welche diesem Gesetze, das überhaupt den Erfahrungsthatsachen nur unvollkommen genügt, geradezu widersprach, indem sie die Schwingungsebene der violetten Strahlen weniger drehte, als die der rothen. Die Möglichkeit, achromatische Linsen herzustellen, brachte ihn auf den Gedanken, dass man eine solche anomale Rotationsdispersion auch künstlich hervorrufen könne, wenn man die Lichtstrahlen zwei Flüssigkeitsschichten durchlaufen lässt, welche die Polarisationssebene in entgegengesetzten Richtungen drehen und zugleich ein verschiedenes Dispersionsvermögen besitzen. Biot zeigte denn auch in seiner Abhandlung¹⁾, wie man die beiden Flüssigkeitsschichten in ihrer Länge und Dichte combiniren müsse, damit sich ihre farbenzerstreuenden Wirkungen compensiren.

Nach Biot, der sich bei seinen Versuchen farbiger Absorptionsgläser bediente und die Wellenlänge des angewandten Lichtes nicht genau definirt, hat Arndtsen²⁾ die Dispersion der Weinsäure untersucht, mit Hülfe der Broch'schen Methode. Er kam zu denselben Resultaten wie sein Vorgänger, fand nämlich, dass das Drehungsvermögen einer 50procentigen Weinsäurelösung in Wasser für die grünen Strahlen ein Maximum ergebe. Durch Verdünnung der Lösung verschob sich das Maximum nach dem violetten Ende des Spectrums. Am Schlusse seiner Abhandlung spricht Arndtsen noch die Ansicht aus, es sei die von ihm untersuchte Weinsäure ein Gemisch von links- und rechtsdrehender Säure.

1) Biot, Ann. de chim. et de phys. (3) 36. p. 405. 1852.

2) Arndtsen, Ann. de chim. et de phys. (3) 54. p. 403. 1858.

Es liess sich demnach vermuthen, dass ich ebenfalls eine Mischung zweier entgegengesetzt drehender Terpentinoele vor mir hatte. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, verschaffte ich mir aus verschiedenen Bezugsquellen Terpentinöl und suchte mir aus den verschiedenen Proben ein linksdrehendes und ein rechtsdrehendes Oel aus. Das erstere sei mit T_1 , das letztere mit T_2 bezeichnet. Da beide Oele schon rectificirt und vollkommen durchsichtig waren, was für meine Zwecke genügte, glaubte ich von einer nochmaligen Destillation absehen zu können. Ich untersuchte in erster Linie für T_1 und T_2 Drehungs- und Dispersionsvermögen in je zwei Beobachtungsreihen, deren Resultate sich aus den beiden mit T_1 und T_2 bezeichneten Gruppen der Tabelle 4 ansehen lassen. Die beiden ersten Zeilen jeder Gruppe enthalten die reducirten, gemessenen Winkel, als Mittel aus je fünf Ablesungen. Der maximale wahrscheinliche Fehler eines dieser Winkel ist $\frac{1}{500}^\circ$. Die dritte Zeile gibt die aus den beiden ersten gebildeten Mittelwerthe, denen die Curven bb' und cc' in Fig. 19 entsprechen. Die vierte Zeile enthält die Werthe, welche mit Hülfe der Boltzmann'schen Formel:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

berechnet wurden. Die Constanten A und B hatten dabei folgende Werthe:

$$\begin{array}{ll} T_1) & A_1 = 5,14309 \times 10^{-6} \\ & B_1 = -2,79867 \times 10^{-13} \end{array} \quad \begin{array}{ll} T_2) & A_2 = 3,83732 \times 10^{-6} \\ & B_2 = 6,13710 \times 10^{-13} \end{array}$$

Die berechneten Werthe schliessen sich den beobachteten sehr nahe an.

Ich stellte nun aus den beiden Oelen T_1 und T_2 fünf Mischungen her, $M_1 \dots M_5$, und untersuchte jede derselben wiederum in je zwei Beobachtungsreihen. Die Resultate sind ebenfalls in der Tabelle 4 (p. 567) angegeben, und zwar in den mit $M_1 \dots M_5$ bezeichneten Gruppen. p ist der Procentgehalt einer Mischung an rechtsdrehendem Oele T_2 . Die beiden ersten Zeilen einer Gruppe enthalten wieder die beobachteten Winkel $[\alpha]$ (als Mittel aus fünf Bestimmungen),

Tabelle 4.

λ	637,8	616,8	598,0	580,8	565,3	551,0	537,9	525,7	514,5
T_1	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -11,619 \\ -11,578 \\ -11,539 \\ -11,555 \\ -10,952 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -12,246 \\ -12,212 \\ -12,229 \\ -12,194 \\ -10,952 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -12,837 \\ -12,798 \\ -12,818 \\ -12,787 \\ -12,787 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -13,381 \\ -13,389 \\ -13,385 \\ -13,354 \\ -13,354 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -13,919 \\ -13,930 \\ -13,925 \\ -13,905 \\ -13,905 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -14,455 \\ -14,439 \\ -14,447 \\ -14,432 \\ -14,432 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -14,904 \\ -14,904 \\ -14,904 \\ -14,946 \\ -14,946 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -15,324 \\ -15,369 \\ -15,347 \\ -15,435 \\ -15,435 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 14,313 \\ 14,320 \\ 14,316 \\ 14,327 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 15,519 \\ 15,502 \\ 15,510 \\ 15,530 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 16,732 \\ 16,726 \\ 16,729 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 18,007 \\ 17,996 \\ 18,002 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 19,339 \\ 19,291 \\ 19,315 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 20,602 \\ 20,592 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 21,943 \\ 21,915 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 23,287 \\ 23,289 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 13,173 \\ 13,142 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 15,530 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 16,769 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 18,018 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 19,298 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 20,594 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 21,917 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 23,255 \end{matrix} \right\}$
M_1	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -6,0917 \\ -6,0872 \\ -6,0895 \\ -6,0747 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -6,3761 \\ -6,3702 \\ -6,3732 \\ -6,3682 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -6,6451 \\ -6,6271 \\ -6,6361 \\ -6,6300 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -6,8785 \\ -6,8629 \\ -6,8707 \\ -6,8542 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -7,0814 \\ -7,0734 \\ -7,0789 \\ -7,0498 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -7,2628 \\ -7,2553 \\ -7,2591 \\ -7,2159 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -7,4115 \\ -7,4039 \\ -7,4077 \\ -7,3729 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -7,5361 \\ -7,5182 \\ -7,5272 \\ -7,4697 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,6918 \\ -3,6878 \\ -3,6898 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,7958 \\ -3,7860 \\ -3,7909 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,8717 \\ -3,8648 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,9317 \\ -3,9162 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,9545 \\ -3,9438 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,9572 \\ -3,9492 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,9230 \\ -3,9214 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,8741 \\ -3,8668 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,7741 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,8957 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,9836 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -4,0355 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -4,0555 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -4,0447 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -4,0298 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,8632 \\ -3,8558 \end{matrix} \right\}$
M_3	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,0259 \\ -3,0222 \\ -3,0241 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,0793 \\ -3,0771 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,1109 \\ -3,1033 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,1119 \\ -3,1061 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,0822 \\ -3,0826 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,0420 \\ -3,0412 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -2,9708 \\ -2,9642 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -2,8672 \\ -2,8633 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,1584 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,2541 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,2753 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,2811 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,2542 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,1961 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,1352 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -3,0154 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,3277 \\ -1,3231 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,2843 \\ -1,2593 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,1865 \\ -1,1621 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,0623 \\ -1,0383 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,9053 \\ -0,8881 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,7268 \\ -0,7094 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,5108 \\ -0,4985 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,2799 \\ -0,2740 \end{matrix} \right\}$
M_5	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,3254 \\ -1,3248 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,2718 \\ -1,2744 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,1743 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,0503 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,8967 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,7181 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,5046 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,2770 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,3348 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,2744 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,1777 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -1,0467 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,8807 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,6825 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,4853 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -0,2301 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,2404 \\ 1,2404 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,4926 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,8048 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,1129 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,4579 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,8332 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3,2356 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3,6597 \end{matrix} \right\}$
M_5	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,2404 \\ 1,2449 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,5003 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,7952 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,1157 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,4547 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,8354 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3,2481 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3,6581 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,2449 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,4965 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,8000 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,1143 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,4563 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,8343 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3,2419 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3,6589 \end{matrix} \right\}$
	$\left\{ \begin{matrix} [\alpha] \\ [\alpha_m] \\ [\alpha_b] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,1717 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,4194 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1,7056 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,0244 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,3817 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 2,7724 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3,1571 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3,5983 \end{matrix} \right\}$

und die dritte die aus den beiden ersten gebildeten Mittelwerthe. Diesen entsprechen in Fig. 19 die Curven dd' , ee' , ff' , gg' , hh' . Sie bilden augenscheinlich den Uebergang zwischen den Curven bb' und cc' . Schon die Curve dd' (M_1) lässt erkennen, dass sie einem Maximum zustrebt. Dasselbe fällt aber in den violetten Theil des Spectrums, über die Grenzen hinaus, bis zu welchen ich beobachten konnte. Dagegen zeigt die Curve ee' ein Maximum für die Wellenlänge $\lambda = 551$. Es ist in Fig. 19 mit einem * bezeichnet. Bei der folgenden, ff' , hat sich das Maximum verschoben und entspricht der Wellenlänge $\lambda = 581$. Dazwischen liegt dasjenige der Curve aa' (s. Tabelle 3), welche das ursprünglich untersuchte Terpentinöl repräsentirt. Es lässt sich daher annehmen, dieses letztere sei in der That eine Mischung von links- und von rechtsdrehendem Oele gewesen, für welche $p = 68$ Proc. wäre. Die Curve gg' schneidet die Abscissenaxe. Für die Wellenlänge $\lambda = 514$ compensiren sich somit die beiden Bestandtheile der Mischung M_1 . Die Mischung M_5 endlich ist für alle Strahlen, so weit ich beobachten konnte, rechtsdrehend und bietet keine Anomalien dar.

Ich habe nachträglich mit Hülfe der von Biot¹⁾ angegebenen Formel aus den Rotationswinkeln von T_1 und T_2 und dem Procentgehalte p die Winkel berechnet, welche die Mischungen $M_1 \dots M_5$ zeigen sollten. Sind $[\alpha']$ und $[\alpha'']$ die specifischen Drehungsvermögen zweier Substanzen für denselben Lichtstrahl, und mischt man p' Theile der ersten mit p'' Theilen der zweiten, so ist nach Biot das specifische Drehungsvermögen der Mischung für den gleichen Lichtstrahl:

$$[\alpha] = p'[\alpha'] + p''[\alpha''].$$

Die nach dieser Formel berechneten Werthe sind je in der vierten Zeile einer Gruppe ($M_1 \dots M_5$) der Tab. 4 angeführt. Sie weichen allerdings zum Theil sehr erheblich von den beobachteten Werthen ab. Ich glaube, diese Abweichungen erklären sich daraus, dass die Zimmertemperatur an den

1) Biot, Ann. de chim. et de phys. (3) 36. p. 467. 1852.

verschiedenen Beobachtungstagen nicht genau dieselbe blieb, sondern um 3° variirte. In wie weit diese Temperaturschwankungen die Resultate beeinflussen, vermag ich nicht zu sagen, da mir zu meinem Bedauern die Verhältnisse nicht gestatteten, in besonderen Messungsreihen die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Temperatur für die von mir benutzten Oele zu untersuchen. Berücksichtigt man den Einfluss der Temperatur in aller Strenge, so wird die Biot'sche Formel ohne Zweifel Werthe liefern, die mit den beobachteten genau übereinstimmen.

Zum Schlusse sei es mir noch vergönnt, ein Urtheil zu fällen über die von mir beschriebene Methode.

Wenn es sich darum handelt, für eine genau definirte Wellenlänge das Drehungsvermögen einer Substanz seinem absoluten Werthe nach zu bestimmen, so wird man mit dem bisherigen, Broch'schen Verfahren genauere Resultate erzielen, da dasselbe erlaubt, direct auf die Fraunhofer'schen Linien zurückzugreifen. Will man dagegen die Constanz des Dispersionsvermögens untersuchen, resp. dessen Abhängigkeit von der Temperatur, der Concentration der Lösung, der Magnetisirung u. s. f., so wird man sich damit begnügen können, das Drehungsvermögen der betreffenden Substanz für einzelne Strahlencomplexe von constant bleibender mittlerer Wellenlänge zu bestimmen. In solchen Fällen wird aber, wie ich glaube, meine Methode im Stande sein, gute Dienste zu leisten.

Berlin, Phys. Institut, August 1887.

**XI. Ueber das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft;
von K. Olszewski.**

(Aus dem 95. Bde. der Sitzungsber. der k. Acad. der Wiss. II. Abth. vom 20. Jan. 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bei der Bestimmung des Siedepunktes des Ozons beobachtete ich, dass die dunkelblauen Ozontropfen, welche sich oberhalb des als Kühlmittel verwendeten flüssigen Sauerstoffes gebildet hatten, stets auffallend verblassten und ihre blaue Farbe theilweise einzubüssen schienen, sobald sie in die tieferen, von flüssigem Sauerstoff umgebenen Theile des Verflüssigungsröhrchens gelangten. In der Voraussetzung, dass diese Erscheinung durch eine Absorption der blauen Strahlen im flüssigen Sauerstoff verursacht sein dürfte, versuchte ich es, dieselbe mittelst des Spectroskopes zu prüfen, und erhielt dabei folgende Resultate:

Ein gegen das Fenster gerichtetes Browning'sches Taschenspectroskop ergab zwar keine deutliche Absorption im blauen Feide des Spectrums, es erschienen aber zwei auffallend starke dunkle Linien in Orange und Gelb. Ehe das Licht in das Spectroskop gelangte, ging es zwar durch die zwölf Glaswände meines Apparates¹⁾, sowie durch eine Schicht flüssigen Aethylens, die viel stärker war als die Sauerstoffschicht, welche das Röhrchen mit dem verflüssigten Ozon umgab; es konnten die dunklen Linien jedoch weder durch das Glas, noch durch das flüssige Aethylen veranlasst sein, da sie stets verschwanden, sobald die letzten Tropfen des flüssigen Sauerstoffes sich verflüchtigt hatten.

Indem ich dieses Experiment öfters wiederholte, fand ich, dass jene dunklen Linien bei der Verflüchtigung des flüssigen Sauerstoffes denn doch nicht spurlos verschwanden, und ich überzeugte mich alsbald, dass sie sich in dem Sonnenspectrum auch dann, wenn das Licht nicht durch meinen Apparat ging, freilich in einem viel schwächeren Grade, bemerkbar machten, dass mithin die durch den flüssigen Sauer-

1) K. Olszewski, Wied. Ann. 31. p. 58. 1887.

stoff veranlassten Absorptionslinien auch in dem gewöhnlichen Sonnenspectrum vorhanden seien.

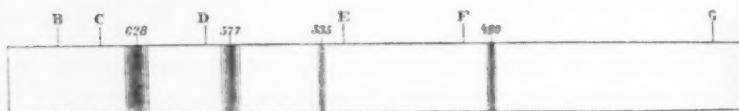
Meine ersten Versuche hatte ich in den Mittagsstunden angestellt und die Linien nach Verflüchtigung des Sauerstoffes ganz schwach gefunden; sobald ich aber den Versuch in die Abendstunden verlegte, erschienen sie bei Sonnenuntergang und bei Betrachtung des Abendhimmels sehr deutlich, wurden aber fast ganz schwarz, wenn das Licht durch den flüssigen Sauerstoff ging. Es waren zweifellos dieselben Linien, welche das Sonnenspectrum selbst enthielt.

Wurden die Absorptionen des flüssigen Sauerstoffes mittelst eines Vierordt'schen Spectroskopes untersucht, so erweiterten sie sich infolge der grösseren Dimensionen des Spectrums und bildeten Absorptionsstreifen, ganz analog den entsprechenden tellurischen Absorptionen des Sonnenspectrums. Auch bei Anwendung von electrischem Bogenlicht, sowie bei der Benutzung des Drummond'schen Kalklichtes beobachtete ich stets deutlich die beiden Absorptionen in Orange und Gelb. Die Dicke der flüssigen Sauerstoffschicht betrug bei den erwähnten Experimenten nicht mehr wie 7 mm; denn obgleich die Sauerstoffröhre einen inneren Durchmesser von 12 mm hatte, wurden die inneren 5 mm von dem zur Verflüssigung des Ozons dienenden Röhrchen eingenommen. Bei den folgenden Versuchen wurde nun dieses Röhrchen weggelassen, wodurch einerseits eine grössere Dicke der Sauerstoffschicht (12 mm), anderseits eine grössere Durchsichtigkeit des Apparates erzielt wurde. Auch diese Versuche wurden übrigens, ebenso wie die früheren, bei atmosphärischem Druck, mithin bei der Siedetemperatur des Sauerstoffes, welche ich bereits früher gleich $-181,4^{\circ}$ gefunden habe, angestellt. Drummond'sches Licht ergab nunmehr im Vierordt'schen Spectralapparate ausser jenen zwei Absorptionsstreifen in Orange und Gelb, welche ich bereits bei den früheren Experimenten beobachtet hatte, und welche jetzt auffallend stark auftraten, noch zwei andere Absorptionen, nämlich eine sehr schwache im grünen und eine zweite etwas stärkere im blauen Felde, welche jedoch bedeutend schwächer war, wie die beiden Hauptstreifen in Gelb und Orange.

Die Lage der Absorptionsstreifen des flüssigen Sauerstoffes bestimmte ich in Ermangelung eines genaueren Apparates mit dem Vierordt'schen Spectroskop und erhielt folgende, auf Wellenlängen reducirte Werthe:

in Orange	634—622,
„ Gelb	581—573.
„ Grün	535 ,
„ Blau	481—478.

Das beigegebene Spectrum gibt ein Bild des Absorptionsspectrums des flüssigen Sauerstoffes bei 12 mm Durchmesser der Flüssigkeit und einer Temperatur von $-181,4^{\circ}$.



Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffes.

Die Zahlen 628, 577, 535 und 480 μ bezeichnen die den Mitten der Absorptionsstreifen entsprechende Wellenlänge; der Streifen 628 ist durch seine Breite, der Streifen 577 durch seine Dunkelheit ausgezeichnet; die ungleich schwächeren Streifen 535 und 480 scheinen in dem Sonnenspectrum nicht vorhanden zu sein.

Nachdem ich auf die angegebene Weise die Absorptionseigenschaften des flüssigen Sauerstoffes festgestellt hatte, glaubte ich auch den zweiten Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft auf jene Eigenschaften prüfen zu müssen. Bei den zu diesem Zwecke angestellten Versuchen verwendete ich jedoch nicht reinen Stickstoff, sondern von Wasserdämpfen und Kohlensäure vollständig befreite Luft. Das Spectrum der flüssigen Luft untersuchte ich mit dem gleichen Apparate und unter denselben Bedingungen, wie früherhin das Sauerstoffspectrum, nämlich bei dem gewöhnlichen

atmosphärischen Drucke und der Siedetemperatur der Luft (etwa -191°); der Durchmesser der beobachteten Flüssigkeit betrug auch jetzt 12 mm; Drummond'sches Kalklicht bildete die Lichtquelle.

Ich hatte in dem Absorptionsspectrum der flüssigen Luft neue Absorptionsstreifen erwartet, fand aber meine Hoffnungen getäuscht; selbst die den Wellenlängen 628 und 577μ entsprechenden Absorptionsstreifen erschienen anfangs sehr schwach, nahmen zwar in dem Maasse, als infolge des beständigen Siedens die Flüssigkeit sauerstoffreicher wurde, an Stärke zu, erreichten jedoch bei weitem nicht die Intensität der Absorptionen des reinen Sauerstoffes. Ausser diesen für den Sauerstoff charakteristischen Streifen waren aber in dem Luftspectrum keine anderen Absorptionsstreifen zu finden.

Die Bestimmung der Absorptionsstreifen des flüssigen Sauerstoffes ist für das Verständniss des Sonnenspectrums insofern von Bedeutung, als es uns die Natur einiger seiner tellurischen, d. h. von der Atmosphäre abhängigen Absorptionslinien kennen lehrt. Janssen's und Secchi's Untersuchungen haben dargethan, dass die meisten dieser Linien der Absorptionskraft des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Wasserdampfes ihre Entstehung verdanken. Nach Angström sind es aber die Bänder *A*, *B*, α und δ , welche wegen ihrer Beständigkeit und wegen ihrer geringen Abhängigkeit von der Temperatur durch den Einfluss des Wasserdampfes sich nicht erklären lassen. Die geringe Absorptionsfähigkeit der in der Luft enthaltenen farblosen Gase, resp. die Schwierigkeit der Beobachtung einer entsprechend mächtigen Schicht dieser Körper stand bisher der Zurückführung dieser Bänder auf den Einfluss eines bestimmten Bestandtheiles der Luft störend entgegen. Aus meinen Versuchen erhellt aber, dass der flüssige Sauerstoff ungeachtet seiner Farblosigkeit selbst in sehr dünnen Schichten eine überaus bedeutende Absorptionskraft besitze, dass seine beiden stärksten Absorptionsstreifen 628 und 577μ mit den

entsprechenden tellurischen Absorptionen des Sonnenspectrums genau übereinstimmen und zweien der von Angström angeführten Streifen, nämlich α und δ , entsprechen. Die vollständige Uebereinstimmung der tellurischen Absorptionsstreifen α und δ mit den Absorptionsstreifen des flüssigen Sauerstoffs lässt aber den Schluss nicht als zu gewagt erscheinen, dass es auch in der Atmosphäre der Sauerstoff sei, welcher jene Absorptionsstreifen verursache. Bei der relativen Schwäche der beiden anderen Streifen im grünen und blauen Theile des Sauerstoffspectrums ist es kaum zu verwundern, dass sich dieselben im Sonnenspectrum nicht nachweisen lassen.

Anmerkung. Erst nach Abschluss der vorliegenden Abhandlung hatte ich Gelegenheit, die neuesten Arbeiten Janssen's¹⁾ und Egoroff's²⁾ über das Absorptionsspectrum des Sauerstoffs kennen zu lernen.

Egoroff erhielt bei Anwendung einer 60 m langen, Sauerstoff unter 6 Atmosphären Druck enthaltenden Röhre, das Absorptionsspectrum des Sauerstoffs und schloss aus demselben, dass die tellurischen Liniengruppen *A*, *B* und wahrscheinlich auch α des Sonnenspectrums durch den Sauerstoff veranlasst seien.

Janssen beobachtete die Absorption des Sauerstoffs in einer Röhre von gleicher Länge, aber bei 27 Atmosphären Druck und fand ausser den von Egoroff nachgewiesenen Absorptionen auch solche jenseits des Roth, dann zwischen *A* und *B*, *B* und *C*, ferner drei dunkle Banden; eine im Roth, nahe bei α , eine im Gelbgrün, nahe bei *D* und eine im Blau. Das Sonnenspectrum enthält nach Janssen wohl die Liniengruppen *A*, *B* und α , nicht aber die anderen von ihm gefundenen Absorptionen.

Ob im Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffs auch die Gruppen *A* und *B*, welche nach Egoroff dem Spectrum des gasförmigen Sauerstoffs eigen sind, vorkom-

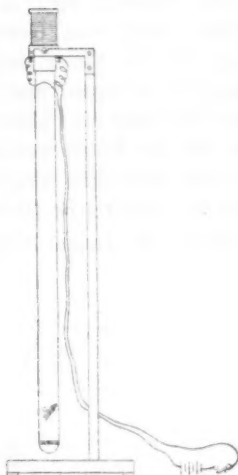
1) Janssen, Compt. rend. 101. p. 649. 1885; 102. p. 1352; 1886.

2) Egoroff, Compt. rend. 101. p. 1143. 1885.

men, kann ich weder behaupten, noch verneinen, da genaue Beobachtungen der Absorptionen des flüssigen Sauerstoffs in diesem Randtheile des Spectrums bei der dormaligen Zusammenstellung meines Apparates noch nicht mit genügender Schärfe ausgeführt werden konnten.¹⁾

XII. Fallapparat; von J. Puluj.

Zur Demonstration, dass im luftleeren Raume alle Körper gleich schnell fallen, bediene ich mich in meinen Vorlesungen eines Apparates, der hier beschrieben werden soll, weil er in ebenso einfacher als bequemer und sicherer Weise die Demonstration dieser Erscheinung gestattet. Der Apparat besteht, wie aus beistehender Figur zu ersehen ist, aus einer 40 mm weiten, 1500 mm langen, gut evacuirten und an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre, welche eine Kugel von 15 mm Durchmesser und eine leichte Feder enthält. In dem nach unten hängenden Ende der Glasröhre steckt ein Kautschukpfropfen zum Schutz der



1) Nach Veröffentlichung obiger Abhandlung in den Wiener Sitzungsberichten habe ich zur genaueren Erforschung des Absorptionsspectrums des flüssigen Sauerstoffs noch einen Versuch angestellt; obwohl ich aber zur Verflüssigung des Sauerstoffs eine weitere Röhre gebrauchte und die Dicke der Sauerstoffschicht bis 15 mm vergrößerte, konnte ich ausser den vier angegebenen Absorptionen, deren Lage ich durch die neuen Messungen bestätigt fand, keine anderen finden.

Glasröhre gegen die Stösse der herabfallenden Kugel, und auf das obere Ende derselben ist mittelst Siegelack eine messingene Hülse mit Flansche aufgekittet, an welche ein mit Eisenkern versehener Electromagnet angeschraubt werden kann. Im dickeren Ende des Federkiels steckt eine 2 mm lange feine eiserne Nadelspitze, und auf das Federkielende ist ein einseitig zugeschmolzenes, sehr dünnes Glasröhrchen aufgekittet, womit verhütet werden soll, dass die Nadelspitze durch den Electromagnet aus dem Federkiel herausgezogen werde. Die Fallröhre ist in der Gabel eines hölzernen Gestells mittelst zweier Zapfen, mit denen der Electromagnet versehen ist, aufgehängt. Zur Erregung des Electromagnets verwende ich einen Accumulator, bestehend aus drei Selon-Volkmar'schen Zellen.

Der Versuch wird in folgender Weise angestellt. Die Fallröhre wird vom Gestell herabgenommen und langsam geneigt, bis die Feder und die Kugel in das Feld des Electromagnets gelangen; man schliesst nachher den electricischen Strom und hängt die Fallröhre an dem Gestelle auf. Sowohl die Feder als die Kugel werden vom Electromagnet am oberen Ende der Glasröhre festgehalten und sofort fallen gelassen, sobald der electricische Strom unterbrochen wird.

Prag, 20. Januar 1888.

